Доклады Академии Наук СССР
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

М. Г. КРЕЙН

ОБ ОДНОМ СПЕЦИАЛЬНОМ КЛАССЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 10 IV 1935*)

Придерживаясь введенной мною ранее терминологии (1), я буду называть непрерывное симметричное вещественное ядро

$$K(x, \xi) \quad (a \leqslant x, \xi \leqslant b)$$

ядром Келлога, если для каждого натурального n выполнены 2 условия:

$$K\begin{pmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{pmatrix} \geqslant 0 \tag{I}$$

и

$$K\begin{pmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ x_1 x_2 \dots x_n \end{pmatrix} > 0 \quad \text{при} \quad a < \begin{matrix} x_1 \\ \xi_1 \end{matrix} < \begin{matrix} x_2 \\ \xi_2 \end{matrix} < \dots < \begin{matrix} x_n \\ \xi_n \end{matrix} < b. \tag{II}$$

Если $K(x, \xi)$ $(a \leqslant x, \xi \leqslant b)$ ядро Келлога, то все характеристические числа интегрального уравнения

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\sigma(\xi) = 0,$$

где $\sigma(\xi)$ $(a \leqslant \xi \leqslant b)$ любая монотонно растущая функция, являются положительными и простыми, а фундаментальные функции $\varphi_0(x)$, $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)\dots$, соответствующие последовательным по величине характеристическим числам $\lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 \dots (\lambda_0 > 0)$, образуют интерполирующий ряд в интервале (a, b), т. е. для каждого натурального n детерминант

$$\begin{vmatrix} \varphi_0(x_1) & \varphi_0(x_2) \dots \varphi_0(x_n) \\ \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) \dots \varphi_1(x_n) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \varphi_{n-1}(x_1) & \varphi_{n-1}(x_2) \dots \varphi_{n-1}(x_n) \end{vmatrix} \neq 0 \quad \text{при} \quad a < x_1 < x_2 < \dots < x_n < b; \tag{2}$$

Последнее обстоятельство, в силу того, что функции $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2\dots$ образуют ортогональный ряд $\left(\int_a^b \varphi_i(x)\, \varphi_k(x)\, d\sigma(x) = 0 \text{ при } i \neq k\right)$, влечет за собой, как показал тот же О. Д. Келлог, наличие у функций $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2\dots$ осцилляционных свойств Штурма (3).

Я уже имел повод заметить [(1) § 5, лемма 1], что для функций Грина условие (II) всегда является следствием условия (I).

Употребляя процессы трансформации ядер, изложенные мною в работе „О дифференциальных и интегральных уравнениях с конечным числом отрицательных характеристических чисел" [(4) § 3] можно установить две следующих теоремы:

Теорема 1. *Если какая-либо из симметрических функций Грина самосопряженного оператора*

$$L_{2m}(y)=p_0(x)\frac{d_y{}^{2m}}{dx^{2m}}+p_1(x)\frac{d_y{}^{2m-1}}{dx^{2m-1}}+\ldots+p_{2m}(x)\,y \qquad (a\leqslant x\leqslant b,\ p_0{}^2(x)>0)$$

является ядром Келлога, то и функция Грина этого оператора, соответствующая „простейшей" системе граничных условий:

$$y|_{x=a}=y'|_{x=a}=\ldots=y^{(m-1)}|_{x=a}=0 \qquad (А)$$
$$y|_{x=b}=y'|_{x=b}=\ldots=y^{(m-1)}|_{x=b}=0 \qquad (Б)$$

является ядром Келлога.

Теорема 2. *Если какая-либо из симметрических функций Грина самосопряженного оператора $L_{2m}(y)$ является ядром Келлога и удовлетворяет m линейно независимым граничным условиям на конце интервала $x=a$, то и функция Грина, построенная для этих m граничных условий и группы (В) «простейших» граничных условий, является ядром Келлога.*

В этой теореме, конечно, можно заменить конец интервала $x=a$ концом $x=b$, если при этом заменить группу условий (В) группой (А).

Назовем $\mathfrak{K}$-оператором всякий дифференциальный или квазидифференциальный самосопряженный оператор, функция Грина которого, соответствующая „простейшей" системе граничных условий

$$y|_{x=a,\,b}=D_1y|_{x=a,\,b}=D_2y|_{x=a,\,b}=\ldots=D_{m-1}y|_{x=a,\,b}=0$$

($D_1y,\ D_2y,\ \ldots,\ D_{m-1}y$ последовательные квази-производные от y; $2m$ порядок оператора) является ядром Келлога.

Легко видеть [(1) § 2], что квази-дифференциальный оператор Штурма-Лиувиля

$$N(y)=-\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{dy}{dx}\right)+qy \qquad (p(x)>0,\ a\leqslant x\leqslant b)$$

является $\mathfrak{K}$-оператором тогда и только тогда, если решение дифференциальной системы

$$N(y)=0,\ y|_{x=a}=0 \quad \text{и} \quad y'|_{x=a}=1$$

не имеет нулей в замкнутом справа интервале $(a,\ b)$.

После теоремы 1 (которая так же, как и теорема 2, обобщается на квази-дифференциальные операторы) нетрудно доказать положение:

Теорема 3. *Если самосопряженный оператор $L(y)$ допускает представление*

$$L(y)=L_1(\rho L_2(y)),$$

где $L_1(y)$ и $L_2(y)$ два некоторых $\mathfrak{K}$-оператора, а функция $\rho(x)>0$ в интервале определения операторов L_1 и L_2, то оператор L тоже является $\mathfrak{K}$-оператором.

В силу сказанного об операторе Штурма-Лиувиля из теоремы 3 вытекает, напр., следующее следствие:

Следствие. *При условии, что действительные постоянные*

$$\alpha_1,\ \alpha_2\ldots\alpha_m\ (m>1)$$

все не превосходят наименьшего характеристического числа дифференциальной системы

$$\rho y''+\lambda y=0,\quad y|_{x=a}=y|_{x=b}=0 \qquad (\rho(x)>0,\ a\leqslant x\leqslant b)$$

оператор N_{2m}, определяемый равенством

$$(-1)^m N_{2m} = \frac{1}{\rho}(\rho D_2 + \alpha_1)(\rho D_2 + \alpha_2) \dots (\rho D_2 + \alpha_m) =$$
$$= D_{2m} + \Sigma \alpha_i D_{2m-2} + \Sigma \alpha_i \alpha_k D_{2m-4} + \dots + \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m,$$

где

$$D_2 = \frac{d^2}{dx^2}, \quad D_{2k+2} = D_2(\rho D_{2k}) \quad (k = 1, 2 \dots m-1),$$

является $\mathfrak{R}$-оператором.

Частным случаем оператора

$$N_{2m}(m = 2,\ \alpha_1 = S,\ \alpha_2 = 0)$$

служит дифференциальный оператор

$$L(y) = (EIy')' + Sy''$$

упругого стержня сжимаемого ($S > 0$) или растягиваемого ($S < 0$) продольной силой S. В этом случае наименьшее характеристическое число системы (1) является ничем иным как „эйлеровой критической силой".

Методы, которыми мы располагаем, позволяют указать для каждого $\mathfrak{R}$-оператора целую серию систем граничных условий, которым будут отвечать в качестве функций Грина ядра Келлога, но так как эти результаты не носят еще законченного характера, то мы на них останавливаться не будем.

Научно-исследовательский институт
математики и механики.
Харьков.

Поступило
10 IV 1935.

MATHÉMATIQUES

SUR UNE CLASSE SPÉCIALE D'OPÉRATEURS DIFFÉRENTIELS

Par M. G. KREIN

(*Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 10. IV. 1935*)

M'en tenant à la terminologie introduite dans mon précédent travail [1], j'appelle un noyau $K(x, \xi)$ $(a \leqslant x, \xi \leqslant b)$ continu, symétrique et réel noyau de Kellogg, si pour tout n naturel sont remplies les deux conditions:

$$K\begin{pmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{pmatrix} \geqslant 0 \tag{I}$$

et

$$K\begin{pmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ x_1 x_2 \dots x_n \end{pmatrix} > 0 \quad \text{pour} \quad a < \overset{x_1}{\xi_1} < \overset{x_2}{\xi_2} < \dots < \overset{x_n}{\xi_n} < b. \tag{II}$$

Si $K(x, \xi)$ $(a \leqslant x, \xi \leqslant b)$ est un noyau de Kellogg, toutes les valeurs caractéristiques de l'équation intégrale

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\sigma(\xi) = 0,$$

où $\sigma(\xi)$ $(a \leqslant \xi \leqslant b)$ est une fonction quelconque monotone croissante, sont positives et simples, et les fonctions fondamentales $\varphi_0(x)$, $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)\ldots$ correspondant aux valeurs caractéristiques consécutives

$$\lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots < (\lambda_0 > 0)$$

forment une série interpolante, c'est-à-dire que, pour tout n naturel, le déterminant

$$\begin{vmatrix} \varphi_0(x_1) & \varphi_0(x_2) \ldots \varphi_0(x_n) \\ \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) \ldots \varphi_1(x_n) \\ \ldots & \ldots \\ \varphi_{n-1}(x_1) & \varphi_{n-1}(x_2) \ldots \varphi_{n-1}(x_n) \end{vmatrix} \neq 0 \quad \text{pour} \quad a < x_1 < x_2 < \ldots < x_n < b\ (^2).$$

Puisque, en outre, les fonctions φ_0, φ_1, $\varphi_2\ldots$ forment une série orthogonale $\left(\int_a^b \varphi_i(x)\,\varphi_k(x)\,d\sigma(x) = 0 \text{ pour } i \neq k\right)$, le dernier fait, comme l'a montré O. D. Kellogg (3), entraîne pour les fonctions φ_0, φ_1, $\varphi_2\ldots$ l'existence des propriétés oscillatoires de Sturm (3).

J'ai déjà eu l'occasion de remarquer [(1) § 5, lemme 1], que pour des fonctions de Green la condition (II) est toujours une conséquence de la condition (I).

En employant les procédés de transformation des noyaux exposés dans ma note: „Sur les équations différentielles et intégrales à nombre fini de valeurs caractéristiques négatives“ [(4) § 3] on peut établir les deux théorèmes suivants:

Théorème 1. *Si une fonction de Green symétrique quelconque de l'opérateur autoadjoint*

$$L_{2m}(y) = p_0(x)\frac{d_y{}^{2m}}{dx^{2m}} + p_1(x)\frac{d_y{}^{2m-1}}{dx^{2m-1}} + \ldots + p_{2m}(x)\,y \qquad (a \leqslant x \leqslant b,\ p_0{}^2(x) > 0)$$

est un noyau de Kellogg, la fonction de Green du même opérateur, correspondant au système de conditions le plus simple

$$y|_{x=a} = y'|_{x=a} = \ldots = y^{(m-1)}|_{x=a} = 0 \qquad \text{(A)}$$
$$y|_{x=b} = y'|_{x=b} = \ldots = y^{(m-1)}|_{x=b} = 0 \qquad \text{(B)}$$

est également un noyau de Kellogg.

Théorème 2. *Si une fonction de Green symétrique quelconque de l'opérateur $L_{2m}(y)$ est un noyau de Kellogg et satisfait en l'extrémité $x = a$ à m conditions aux limites linéairement indépendantes, la fonction de Green formée pour ces m conditions et pour le groupe (B) des conditions les plus simples est également un noyau de Kellogg.*

Dans ce théorème on peut évidemment remplacer en même temps l'extrémité $x = a$ par l'extrémité $x = b$ et le groupe de conditions (B) par le groupe (A).

Appelons opérateur $\mathfrak{K}$ tout opérateur différentiel ou quasi-différentiel autoadjoint, dont la fonction de Green correspondant au système „le plus simple“ de conditions aux limites

$$y|_{x=a,b} = D_1 y|_{x=a,b} = D_2 y|_{x=a,b} = \ldots = D_{m-1} y|_{x=a,b} = 0$$

($D_1 y$, $D_2 y \ldots D_{m-1} y$ signifiant les quasi-dérivées consécutives de y, $2m$ — l'ordre de l'opérateur) est un noyau de Kellogg.

Il est aisé de voir [(1) § 2], que l'opérateur quasi-différentiel de Sturm-Liouville

$$N(y)=-\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{dy}{dx}\right)+qy \qquad (p(x)>0,\ a\leqslant x\leqslant b)$$

est un opérateur $\mathfrak{K}$ alors et seulement alors, quand la solution du système différentiel

$$N(y)=0,\quad y|_{x=a}=0 \quad \text{et} \quad y'|_{x=a}=1$$

n'a pas de zéros dans l'intervalle (a, b) fermé à gauche.

Ayant le théorème 1 (qui, ainsi que le théorème 2, se généralise sur les opérateurs quasi-différentiels) on démontre sans peine le théorème:

Théorème 3. *Si l'opérateur autoadjoint $L(y)$ admet la représentation*

$$L(y)=L_1(\rho L_2(y)),$$

où $L_1(y)$ et $L_2(y)$ sont deux opérateurs $\mathfrak{K}$ et la fonction $\rho(x)>0$ dans l'intervalle de la définition des opérateurs L_1 et L_2, l'opérateur $L(y)$ est aussi un opérateur $\mathfrak{K}$.

D'après ce qui a été dit sur l'opérateur de Sturm-Liouville il s'ensuit, par exemple, du théorème 3 la conséquence suivante:

Corollaire. *Sous la condition que tous les nombres réels*

$$\alpha_1,\ \alpha_2 \ldots \alpha_m \quad (m>1)$$

ne sont pas supérieurs à la moindre des valeurs caractéristiques du système différentiel

$$\rho y''+\lambda y=0,\quad y|_{x=a}=y|_{x=b}=0 \qquad (\rho(x)>0,\ a\leqslant x\leqslant b),$$

l'opérateur N_{2m} défini par l'égalité

$$(-1)^m N_{2m}=\frac{1}{\rho}(\rho D_2+\alpha_1)(\rho D_2+\alpha_2)\ldots(\rho D_2+\alpha_m)=$$
$$=D_{2m}+\Sigma\alpha_i D_{2m-2}+\Sigma\alpha_i\alpha_k D_{2m-4}+\ldots+\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_m,$$

où

$$D_2=\frac{d^2}{dx^2},\quad D_{2k+2}=D_2(\rho D_{2k}) \qquad (k=1, 2, \ldots, m-1),$$

est un opérateur $\mathfrak{K}$. L'opérateur différentiel

$$L(y)=(EIy'')''+Sy''$$

d'une tige élastique comprimée $(S>0)$ ou étirée $(S<0)$ par une force longitudinale S est un cas particulier de l'opérateur

$$N_{2m}(m=2,\ \alpha_1=S,\ \alpha_2=0).$$

Dans ce cas la moindre valeur caractéristique du système (1) n'est pas autre chose que „la force critique d'Euler".

Les méthodes dont nous disposons permettent d'indiquer pour tout opérateur $\mathfrak{K}$ une série de systèmes de conditions, auxquels correspondent comme fonctions de Green des noyaux de Kellogg; mais ces résultats étant encore inachevés nous nous réservons d'y revenir ultérieurement.

Institut des Sciences
mathématiques et mécaniques.
Kharkoff.

Manuscrit reçu
le 10. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] M. Krein, Comm. de la Soc. Math. de Kharkoff, sér. 4, t. XI, 1935 (sous presse). [2] O. D. Kellogg, Journ. of Math., 40 (1918), p. 145—154. [3] O. D. Kellogg, Journ. of Math., 38 (1916), p. 1—5. [4] M. Krein, Bull. Acad. Sci. URSS, 1934 (sous presse, en russe).

Г. В. ПФЕЙФФЕР

ИНТЕГРИРУЮЩИЙ МНОЖИТЕЛЬ СИСТЕМЫ СИМВОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ, ЭКВИВАЛЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ЛИНЕЙНЫХ В JACOBI'АНАХ УРАВНЕНИЙ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩЕЙ ОБОБЩЕННЫМ УСЛОВИЯМ М. ГАМБУРГЕРА (1)

(*Представлено академиком А. Н. Крыловым 7 IV 1935*)

Под символическим уравнением мы разумеем уравнение, левая часть которого символическая форма (2). Линейное в Jacobi'анах уравнение

$$M + \sum_{\sigma\tau}^{kn} M_{\tau}^{\sigma} \frac{\partial z_{\sigma}}{\partial x_{\tau}} + \sum_{\sigma_1\sigma_2\tau_1\tau_2}^{kn} M_{\tau_1\tau_2}^{\sigma_1\sigma_2} \frac{\partial (z_{\sigma_1}, z_{\sigma_2})}{\partial (x_{\tau_1}, x_{\tau_2})} + \ldots = 0 \tag{1}$$

и символическое уравнение

$$\begin{gathered}\omega \equiv M dx_1 dx_2 \ldots dx_n + \sum_{\sigma\tau}^{kn} M_{\tau}^{\sigma} dx_1 \ldots dx_{\tau-1} dz_{\sigma} dx_{\tau+1} \ldots dx_n + \\ + \sum_{\sigma_1\sigma_2\tau_1\tau_2}^{kn} M_{\tau_1\tau_2}^{\sigma_1\sigma_2} dx_1 \ldots dx_{\tau_1-1} dz_{\sigma_1} dx_{\tau_1+1} \ldots dx_{\tau_2-1} dz_{\sigma_2} dx_{\tau_2+1} \ldots dx_n + \ldots = 0\end{gathered} \tag{2}$$

эквивалентны друг другу.

Интеграция системы линейных в Jacobi'анах уравнений, удовлетворяющей обобщенным условиям М. Гамбургера

$$\begin{gathered}1 + \sum_{\sigma\tau}^{kq} \varepsilon_{\tau}^{\sigma} \frac{\partial z_{\sigma}}{\partial x_{\tau}} + \sum_{\sigma}^{k} \varepsilon_{q+1}^{\sigma} \frac{\partial z_{\sigma}}{\partial x_{q+1}} + (H) = 0, \\ \omega_h + \sum_{\sigma\tau}^{kq} (\varepsilon_{\tau}^{\sigma} \omega_h - \varepsilon_{q+1}^{\sigma} \omega_{h\tau}) \frac{\partial z_{\sigma}}{\partial x_{\tau}} + \sum_{\sigma}^{k} \varepsilon_{q+1}^{\sigma} \frac{\partial z_{\sigma}}{\partial x_h} + (H) = 0, \\ h = q + 2,\ q + 3,\ \ldots n\ (3)\end{gathered} \tag{3}$$

равнялась интегрированию системы линейных уравнений

$$\begin{gathered}Z_{\sigma}(f) \equiv \frac{\partial f}{\partial z_{\sigma}} - \sum_{r=1}^{q+1} \varepsilon_{\tau}^{\sigma} \frac{\partial f}{\partial x_{\tau}} = 0, \\ \sigma = 1, 2, \ldots k, \\ Y_h(f) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_h} - \sum_{\tau=1}^{q+1} \omega_{h\tau} \frac{\partial f}{\partial x_{\tau}} = 0, \\ h = q + 2,\ q + 3,\ \ldots n, \\ \omega_{h,\,q+1} \equiv \omega_h\end{gathered} \tag{4}$$

и, следовательно, системы линейных уравнений в полных дифференциалах

$$dx_\tau + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_\tau^\sigma\, dz_\sigma + \sum_{h=q+r}^{n} \omega_{h\tau}\, dx_h = 0, \qquad \tau = 1,\ 2,\ \ldots\ q+1. \tag{5}$$

Интегрирование уравнений (3), каждого в отдельности, равносильно интегрированию систем линейных уравнений

$$Z_\sigma(f) \equiv \frac{\partial f}{\partial z_\sigma} - \sum_{\tau=1}^{q} \varepsilon_\tau^\sigma \frac{\partial f}{\partial x_\tau} - \varepsilon_{q+1}^\sigma \frac{\partial f}{\partial x_{q+1}} = 0, \qquad \sigma = 1,\ 2,\ \ldots\ k$$

и

$$\omega_h \frac{\partial f}{\partial z_\sigma} - \sum_{\tau=1}^{q} (\varepsilon_\tau^\sigma \omega_h - \varepsilon_{q+1}^\sigma \omega_{h\tau}) \frac{\partial f}{\partial x_\tau} - \varepsilon_{q+1}^\sigma \frac{\partial f}{\partial x_h} = 0, \tag{6}$$

$$\sigma = 1,\ 2,\ \ldots\ k, \qquad h = q+2,\ q+3,\ \ldots\ n,$$

что то же, систем линейных уравнений в полных дифференциалах

$$W_\tau \equiv dx_\tau + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_\tau^\sigma\, dr_\sigma = 0, \quad \tau = 1,\ 2,\ \ldots\ q,$$

$$W_{q+1} \equiv \partial x_{q+1} + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_{q+1}^\sigma\, dz_\sigma = 0, \tag{7}$$

$$dx_{q+2} = \ldots = \partial x_n = 0$$

и

$$\omega_h W_\tau - \omega_{h\tau} W = 0, \quad \tau = 1,\ 2,\ \ldots\ q, \quad \omega_2\, dx_h + W = 0,$$
$$\partial x_{q+1} = \ldots = dx_{h-1} = \partial x_{h+1} = \ldots = \partial x_n = 0,$$

где

$$W = \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_{q+1}^\sigma\, dz_\sigma;$$
$$h = q+2,\ q+3,\ \ldots\ n.$$

Системе уравнений (3) соответствует система символических уравнений, левые части которых — символическое произведение линейных форм

$$W_1 W_2 \ldots W_{q+1}\, dx_{q+2} \ldots dx_n = 0,$$
$$(\omega_h W_1 - \omega_{h1} W)(\omega_h W_2 - \omega_{h2} W) \ldots (\omega_h W_q - \omega_{hq} W)(W + \omega_h\, dx_h)\, dx_{q+1} \ldots$$
$$\ldots dx_{h-1}\, dx_{h+1} \ldots dx_n = 0, \tag{8}$$
$$h = q+2,\ q+3,\ \ldots\ n\ (^1).$$

Разумея под W_j, Ω_{jh} выражения

$$W_j = dx_j + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_j^\sigma dz_\sigma, \qquad j = 1, 2, \ldots q+1,$$

$$\Omega_{j2} = W_j + \omega_{hj}\, dx_h = dx_j + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_j^\sigma dz_\sigma + \omega_{hj}\, dx_h, \quad j = 1, 2, \ldots q+1; h = q+2, \ldots n,$$

систему (8) можно записать в форме

$$\begin{gathered} U = W_1 W_2 \ldots W_{q+1}\, dx_{q+2} \ldots dx_n = \\ = \left(dx_1 + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_1^\sigma dz_\sigma \right) \ldots \left(dx_{\varepsilon+1} + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_{q+1}^\sigma dz_\sigma \right) dx_{q+2} \ldots dx_n = 0, \\ U_h = \Omega_{1h}\, \Omega_{2h} \ldots \Omega_{q+1,h}\, dx_{q+1} \ldots dx_{h-1}\, dx_{h+1} \ldots dx_n = \\ = \left(dx_1 + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_1^\sigma dz_\sigma + \omega_{h1}\, dx_h \right) \ldots \left(dx_{q+1} + \sum_{\sigma=1}^{k} \varepsilon_{q+1}^\sigma dz_\sigma + \omega_h\, dx_h \right) dx_{q+1} \ldots \\ \ldots dx_{h-1}\, dx_{h+1} \ldots dx_n = 0, \\ h = q+2,\ q+3,\ \ldots n. \end{gathered} \tag{9}$$

В случае инволюционной системы (4) ее множитель $\theta = e\varphi$, определяемый решением φ полной системы линейных уравнений с правыми частями

$$\begin{gathered} R_\sigma(\varphi) \equiv Z_\sigma(\varphi) - \sum_{j=1}^{q+1} \frac{\partial \varepsilon_j^\sigma}{\partial x_j} = 0, \\ \sigma = 1, 2, \ldots k, \\ T_h(\varphi) \equiv Y_h(\varphi) - \sum_{j=1}^{q+1} \frac{\partial \omega_{hj}}{\partial x_j} = 0, \\ h = q+2,\ q+3,\ \ldots n \end{gathered} \tag{10}$$

представляет, общий для формы U, U_h, интегрирующий множитель

$$\mu = e^\varphi.$$

Поступило
7 IV 1935.

MATHÉMATIQUES

FACTEUR INTÉGRANT DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS SYMBOLIQUES ÉQUIVALENT AU SYSTÈME D'ÉQUATIONS LINÉAIRES EN JACOBIENS, QUI SATISFAIT AUX CONDITIONS D'HAMBURGER GÉNÉRALISÉES

Par G. V. PFEIFFER

(*Présenté par A. N. Krylov, membre de l'Académie, le 7. IV. 1935*)

RÉSUMÉ

L'intégration du système (3), satisfaisant aux conditions d'Hamburger généralisées, qui peut être écrit sous forme symbolique (9), est équivalent à l'intégration du système d'équations linéaires (4). Si le système (4) est jacobien, son multiplicateur est facteur intégrant de toutes les formes symboliques (9):

$$U,\ U_h\ (h = q+2,\ \ldots\ n).$$

Manuscrit reçu
le 7. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] G. Pfeiffer, C. R., t. 185, pp. 98—100, 1927. [2] Ed. Goussart. Leçons sur le problème de Pfaff, Paris, 1922, pp. 83—153. [3] Ю. В. Пфейффер, Журн. инст. мат. ВУАН, № 1, стр. 16—25, 1934. [4] Ibidem, стр. 25—26.

МАТЕМАТИКА

Г. Б. ГУРЕВИЧ

КЛАССИФИКАЦИЯ ТРИВЕКТОРОВ ВОСЬМОГО РАНГА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 17 IV 1935*)

В моей заметке „О тривекторах в пространстве семи измерений“ [1] я показал, что каждый из 10 типов, на которые подразделяются тривекторы пространства семи измерений, вполне определяется арифметической характеристикой, состоящей из трех арифметических инвариантов: r (ранга тривектора), ρ_1 и ρ_2. В случае пространства восьми измерений этих трех инвариантов оказывается недостаточно; к ним необходимо прибавить еще три арифметических инварианта σ_1, σ_2, σ_3, определяемых следующим образом. Пусть w_{ijk} — тривектор пространства восьми измерений; составим векторы вида

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{xy]z]}}, \tag{1}$$

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{pqr}\ \underline{xy]z]}}, \tag{2}$$

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{pqr}\ \underline{ef[g|}\ \underline{xy]z]}}, \tag{3}$$

где подчеркнутые индексы фиксированы и могут принимать всевозможные значения (знак внешней альтернации не распространяется на индексы, заключенные внутри знака внутренней альтернации). Число

линейно-независимых векторов в системе (1) и есть инвариант σ_1; аналогично определяются, исходя из систем (2) и (3), инварианты σ_2, σ_3.

Я доказал далее, что всякий тривектор пространства восьми измерений может быть приведен к следующему каноническому виду:

$$w = \alpha\,[abc] + \beta\,[qrs] + \gamma\,[aqp] + \delta\,[bsp] + \varepsilon\,[crp] + \lambda\,[brt] + \mu\,[cst] \qquad (4)$$

где a, b, c, p, q, r, s, t — линейно-независимые векторы и каждый из скаляров $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \lambda, \mu$ равен 0 или 1.

Тривекторы, имеющие ранг, равный 8, подразделяются на 13 типов; соответствующие канонические виды получаются из (4) при значениях скаляров $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \lambda, \mu$, указанных в таблице (5) (в этой таблице в круглых скобках даны для каждого типа значения инвариантов r, ρ_1, ρ_2; σ_1, σ_2, σ_3; R означает сумму всех шести инвариантов).

$$\begin{array}{lll}
\text{I} & \alpha=\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1; & (888;\ 888),\ R=48; \\
\text{II} & \alpha=\beta=\gamma=\delta=\lambda=\mu=1;\ \varepsilon=0; & (888;\ 885),\ R=45; \\
\text{III} & \alpha=\beta=\gamma=\lambda=\mu=1;\ \delta=\varepsilon=0; & (888;\ 873),\ R=42; \\
\text{IV} & \beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1;\ \alpha=0; & (888;\ 852),\ R=39; \\
\text{V} & \gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1;\ \alpha=\beta=0; & (888;\ 822),\ R=36; \\
\text{VI} & \beta=\gamma=\delta=\lambda=\mu=1;\ \alpha=\varepsilon=0; & (888;\ 741),\ R=36; \\
\text{VII} & \beta=\gamma=\lambda=\mu=1;\ \alpha=\delta=\varepsilon=0; & (888;\ 621),\ R=33; \\
\text{VIII} & \gamma=\lambda=\mu=1;\ \alpha=\beta=\delta=\varepsilon=0; & (888;\ 411),\ R=30; \\
\text{IX} & \alpha=\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1;\ \lambda=0; & (887;\ 520),\ R=30; \\
\text{X} & \alpha=\beta=\gamma=\delta=\mu=1;\ \varepsilon=\lambda=0; & (886;\ 410),\ R=27; \\
\text{XI} & \alpha=\beta=\gamma=\mu=1;\ \delta=\varepsilon=\lambda=0; & (884;\ 400),\ R=24; \\
\text{XII} & \beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1;\ \alpha=\lambda=0; & (874;\ 200),\ R=21; \\
\text{XIII} & \gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1;\ \alpha=\beta=\lambda=0; & (863;\ 100),\ R=18;
\end{array} \qquad (5)$$

При других возможных комбинациях значений скаляров мы получаем или те же типы или же типы, ранг которых $\leqslant 7$.

Если ранг $\leqslant 7$, то инварианты σ_1, σ_2, σ_3 все равны нулю; принимая во внимание результаты цитированной выше заметки, имеем для 10 типов тривекторов, ранг которых $\leqslant 7$, следующие арифметические характеристики:

XIV (777; 000), $R=21$; XV (774; 000), $R=18$; XVI (762; 000), $R=15$
XVII (741; 000), $R=12$; XVIII (711; 000), $R=9$;

XIX (660; 000), $R=12$; XX (630; 000), $R=9$; XXI (510; 000), $R=6$;
XXII (300; 000), $R=3$; XXIII (000; 000), $R=0$.

Арифметические характеристики всех 23 типов тривекторов пространства восьми измерений обладают свойствами, аналогичными тем, которые были указаны мной для случая пространства семи измерений (1). Сумма R для всех типов делится на 3; объединим далее все типы

в следующие пары: (I, XXIII), (II, XXII), (III, XXI), (IV, XX), (V, XIX), (VI, XVII), (VII, XVI), (VIII, XV), (IX, XIII), (X, XII) и (XI, XI). Если мы напишем арифметическую харак- теристику первого из типов пары, а под ней — арифметическую характеристику второго типа пары в обратном порядке и сложим, то мы каждый раз получим (888; 888). Два типа, а именно XIV и XVIII, не попадают ни в одну из пар.

Московский научно-исследовательский институт математики.

Поступило 17 IV 1935.

MATHÉMATIQUES

CLASSIFICATION DES TRIVECTEURS AYANT LE RANG HUI

Par. G. B. GUREVIC (GOUREWITCH)

(*Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 17. IV. 1935*)

Dans ma note „Sur les trivecteurs dans l'espace à sept dimensions“ (1) j'ai indiqué que chacun des dix types des trivecteurs de l'espace à sept dimensions est bien déterminé par une caractéristique arithmétique constituée de trois invariants arithmétiques: r (le rang du trivecteur), ρ_1, ρ_2. Dans le cas de l'espace à huit dimensions, ces trois invariants ne suffisent plus pour déterminer un type; il faut y joindre trois autres invariants arithmétiques, σ_1, σ_2, σ_3, qui se définissent de la façon suivante. Soit w_{ijk} un trivecteur de l'espace à huit dimensions. Construisons les vecteurs

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{xy]z]}}, \tag{1}$$

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{pqr}\ \underline{xy]z]}}, \tag{2}$$

$$w_{[\underline{ijk}\ \underline{lm|n|}\ \underline{ab[c}\ \underline{pqr}\ \underline{ef|g|}\ \underline{xy]z]}}, \tag{3}$$

où les indices soulignés sont fixés et prennent toutes les valeurs possibles; le signe de l'alternation extérieure ne s'étend pas aux indices soumis à l'alternation intérieure. Le nombre des vecteurs linéairement indépendants du système (1) est précisément l'invariant σ_1; les nombres respectifs pour les systèmes (2) et (3) sont σ_2 et σ_3.

J'ai demontré que dans l'espace à huit dimensions tout trivecteur peut être réduit à la forme canonique suivante:

$$w = \alpha\,[abc] + \beta\,[qrs] + \gamma\,[aqp] + \delta\,[bsp] + \varepsilon\,[crp] + \lambda\,[brt] + \mu\,[cst], \tag{4}$$

où a, b, c, p, q, r, s, t sont des vecteurs linéairement indépendants et chacun des scalaires α, β, γ, δ, ε, λ, μ est égal à 0 ou à 1.

Les trivecteurs qui ont le rang 8 se partagent en 13 types; on obtient les formes canoniques respectives en portant dans les valeurs énumérées dans le tableau (5) (dans ce tableau les nombres en parenthèses sont les

invariants r, ρ_1, ρ_2; σ_1, σ_2, σ_3; et la somme $r+\rho_1+\rho_2+\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3$ est désignée par R).

I	$\alpha=\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1$;	(888; 888), $R=48$;
II	$\alpha=\beta=\gamma=\delta=\lambda=\mu=1$; $\varepsilon=0$;	(888; 885), $R=45$
III	$\alpha=\beta=\gamma=\lambda=\mu=1$; $\delta=\varepsilon=0$;	(888; 873), $R=42$;
IV	$\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1$; $\alpha=0$;	(888; 852), $R=39$;
V	$\gamma=\delta=\varepsilon=\lambda=\mu=1$; $\alpha=\beta=0$;	(888; 822), $R=36$;
VI	$\beta=\gamma=\delta=\lambda=\mu=1$; $\alpha=\varepsilon=0$;	(888; 741), $R=36$;
VII	$\beta=\gamma=\lambda=\mu=1$; $\alpha=\delta=\varepsilon=0$;	(888; 621), $R=33$; (5)
VIII	$\gamma=\lambda=\mu=1$; $\alpha=\beta=\delta=\varepsilon=0$;	(888; 411), $R=30$;
IX	$\alpha=\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1$; $\lambda=0$;	(887; 520), $R=30$;
X	$\alpha=\beta=\gamma=\delta=\mu=1$; $\varepsilon=\lambda=0$;	(886; 410), $R=27$;
XI	$\alpha=\beta=\gamma=\mu=1$; $\delta=\varepsilon=\lambda=0$;	(884; 400), $R=24$;
XII	$\beta=\gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1$; $\alpha=\lambda=0$;	(874; 200), $R=21$;
XIII	$\gamma=\delta=\varepsilon=\mu=1$; $\alpha=\beta=\lambda=0$;	(863; 100), $R=18$;

Les autres combinaisons des valeurs 0 et 1 des scalaires $\alpha, \beta, \ldots, \mu$ donnent les mêmes types ou bien des types dont le rang est $\leqslant 7$.

Le rang étant $\leqslant 7$, les invariants σ_1, σ_2, σ_3 s'annulent; vu les résultats de la note citée, cela montre que les dix types du rang $\leqslant 7$ ont dans l'espace à 8 dimensions les caractéristiques arithmétiques suivantes:

XIV (777; 000), $R=21$; XV (774; 000), $R=18$; XVI (762; 000), $R=15$; XVII (741; 000), $R=12$; XVIII (711; 000), $R=9$;

XIX (660; 000), $R=18$; XX (630; 000); $R=9$; XXI (510; 000) $R=6$; XXII (300; 000), $R=3$; XXIII (000; 000), $R=0$.

Les caractéristiques de types ci-dessus indiquées possèdent des propriétés analogues à celles que j'ai trouvées pour le cas de l'espace à 7 dimensions (voir la note citée ci-dessus). La somme R est toujours un multiple de 3. Arrangeons ensuite les types I—XIII, XV—XVII, XIX—XXIII en 11 couples: (I, XXIII), (II, XXII), (III, XXI), (IV, XX), (V, XIX), (VI, XVII), (VII, XVI), (VIII, XV), (IX, XIII), (X, XII), (XI, XI); en écrivant la caractéristique du premier type du couple et mettant au dessous celle du second dans l'ordre inverse et en les sommant, nous obtenons toujours (888; 888).

Institut de Mathématiques.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 17. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Г. Б. Гуревич. ДАН, 1934, т. III, № 8-9. G. Gurevič. C. R. Acad. Sci. URSS, v. III, № 8-9.

П. П. ЛУКИН

О ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРЕННИХ СИЛ ОТ ГЛАВНОГО ВИРИАЛА СИЛ ВНЕШНИХ

(*Представлено академиком А. Н. Крыловым 31 III 1935*)

Силы, действующие на упругое тело, являются силами с определенными точками приложения и потому они характеризуются, между прочим, и своими вириалами. Придерживаясь обычных обозначений теории упругости, для главного вириала внешних сил имеем следующее выражение

$$W=\int\int\int [X(x+u)+Y(y+v)+Z(z+w)]\,dx\,dy\,dz+ \\ +\int\int [X_n(x+u)+Y_n(y+v)+Z_n(z+w)]\,dS. \tag{1}$$

Величина его не зависит от положения начала координат, если, при наличии сил инерции, мы условимся причислять их к объемным силам. Преобразуем второй интеграл, входящий в выражение. Для этого пользуемся соотношениями

$$X_n=X_x\cos(nx)+X\cos_y(ny)+X_z\cos(nz);$$
$$Y_n=Y_x\cos(nx)+Y_y\cos(ny)+Y_z\cos(nz);$$
$$Z_n=Z_x\cos(nx)+Z_y\cos(ny)+Z_z\cos(nz)$$

и применяем формулу преобразования Грина. Имеем

$$\int\int X_n(x+u)\,dS=\int\int\int\left[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}\right)(x+u)+\right. \\ \left.+X_x\left(1+\frac{\partial u}{\partial x}\right)+X_y\frac{\partial u}{\partial y}+X_z\frac{\partial u}{\partial z}\right]dx\,dy\,dz;$$
$$\int\int Y_n(y+v)\,dS=\int\int\int\left[\left(\frac{\partial Y_x}{\partial x}+\frac{\partial Y_y}{\partial y}+\frac{\partial Y_z}{\partial z}\right)(y+v)+\right. \\ \left.+Y_x\frac{\partial v}{\partial x}+Y_y\left(1+\frac{\partial v}{\partial y}\right)+Y_z\frac{\partial v}{\partial z}\right]dx\,dy\,dz;$$
$$\int\int Z_n(z+w)\,dS=\int\int\int\left[\left(\frac{\partial Z_x}{\partial x}+\frac{\partial Z_y}{\partial y}+\frac{\partial Z_z}{\partial z}\right)(z+w)+\right. \\ \left.+Z_x\frac{\partial w}{\partial x}+Z_y\frac{\partial w}{\partial y}+Z_z\left(1+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]dx\,dy\,dz.$$

Затем, принимая во внимание

$$\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}+X=0;$$
$$\frac{\partial Y_x}{\partial x}+\frac{\partial Y_y}{\partial y}+\frac{\partial Y_z}{\partial z}+Y=0;$$
$$\frac{\partial Z_x}{\partial x}+\frac{\partial Z_y}{\partial y}+\frac{\partial Z_z}{\partial z}+Z=0,$$

находим новое выражение для вириала W. Приравнивая его исходному выражению получаем

$$\int\int\int\left[X_x\left(1+\frac{\partial u}{\partial x}\right)+Y_y\left(1+\frac{\partial v}{\partial y}\right)+Z_z\left(1+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)+\right. \\ \left.+Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)+X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right]dx\,dy\,dz= \\ =\int\int\int [X(x+u)+Y(y+v)+Z(z+w)]\,dx\,dy\,dz+ \\ +\int\int [X_n(x+u)+Y_n(y+v)+Z_n(z+w)]\,dS. \tag{1}$$

В огромном большинстве случаев при определении напряжений в теле с деформацией его не считаются. Так поступают, обыкновенно, при составлении уравнений равновесия сил, действующих на элемент тела, и так же поступают при определении постоянных интегрирований.

Исключив из нашего рассмотрения те редкие случаи, когда упрощенный способ определения напряжений в теле не применим, мы в уравнении (1) должны положить

$$u = v = w = 0.$$

Сделав это, получим уравнение

$$\iiint (X_x + Y_y + Z_z)dV = \iiint (Xx + Yy + Zz)\,dx\,dy\,dz + \\ + \iint (X_n x + Y_n y + Z_n z)\,dS \ldots \tag{2}$$

В левой части его введено общее выражение для элемента объема ввиду того, что сумма трех взаимно-перпендикулярных напряжений есть величина, не зависящая от системы координат. Что касается правой части, то она составлена для прямолинейно-прямоугольных координат и при применении других систем должна быть преобразована.

Уравнение (2) представляет собою зависимость между внутренними и внешними силами. Эта зависимость хотя и является весьма общей, все же в некоторых случаях может оказать большую пользу. Она не содержит данных об упругих свойствах тела, что является прямым следствием принятого упрощения при определении напряжений.

Вычитая (2) из (1) и вводя обозначения

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}; \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \\ + \frac{\partial w}{\partial y}; \quad \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}; \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \tag{a}$$

находим

$$\iiint (X_x \varepsilon_x + Y_y \varepsilon_y + Z_z \varepsilon_z + Y_z \gamma_{yz} + Z_x \gamma_{zx} + X_y \gamma_{xy})\,dx\,dy\,dz = \\ = \iiint (Xu + Yv + Zw)\,dx\,dy\,dz + \iint (X_n u + Y_n v + Z_n w)\,dS. \tag{3}$$

Это известное уравнение, устанавливающее равенство работ сил внутренних и сил внешних, получено нами без помощи понятия о работе, а потому и может быть применяемо вне зависимости от этого понятия.

При выводе уравнения (3), мы не входим в рассмотрение упругих свойств тела, поэтому мы имеем право, при применении уравнения, мысленно приписывать телу любые упругие свойства, а это сводится к тому, что входящие в уравнение составляющие деформации и перемещений могут назначаться независимыми от действительной нагрузки; те и другие должны быть связаны лишь соотношениями (а).

С другой стороны, при определении напряжений мы не считаемся с деформацией. На основании этого, вместо действительных сил и соответствующих им действительных напряжений, можем вводить в уравнение воображаемые силы и соответствующие им воображаемые напряжения.

Поступило
31 III 1935.

MATHEMATIK

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER INNEREN KRÄFTE VOM HAUPTVIRIAL DER ÄUSSEREN KRÄFTE

Von P. P. LUKIN

(*Vorgelegt von A. N. Krylov, Mitglied der Akademie, d. 31. III. 1935*)

Die auf einen elastischen Körper wirkenden Kräfte sind Kräfte mit bestimmten Angriffspunkten und werden daher unter anderem auch durch ihre Virialen gekennzeichnet. Wenn wir uns der üblichen Bezeichnungsweise der Elastizitätslehre bedienen, so erhalten wir für das Hauptvirial der äusseren Kräfte folgenden Ausdruck:

$$W = \int\int\int [X(x+u) + Y(y+v) + Z(z+w)]\,dx\,dy\,dz + \\ + \int\int [X_n(x+u) + Y_n(y+v) + Z_n(z+w)]\,dS. \tag{1}$$

Seine Grösse ist nicht von der Lage des Koordinatenursprungs abhängig, wenn wir bei Vorhandensein von Trägheitskräften darin übereinkommen, sie zu den räumlichen Kräften zu zählen. Formen wir das im obigen Ausdruck enthaltene zweite Integral um. Wir bedienen uns zu diesem Zweck der Beziehungen

$$X_n = X_x \cos(nx) + X_y \cos(ny) + X_z \cos(nz);$$
$$Y_n = Y_x \cos(nx) + Y_y \cos(ny) + Y_z \cos(nz);$$
$$Z_n = Z_x \cos(nx) + Z_y \cos(ny) + Z_z \cos(nz)$$

und machen von der Greenschen Umformung Gebrauch. Wir haben dann:

$$\int\int X_n(x+u)\,dS = \int\int\int \left[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right)(x+u) + \right. \\ \left. + X_x\left(1+\frac{\partial u}{\partial x}\right) + X_y\frac{\partial u}{\partial y} + X_z\frac{\partial u}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz;$$

$$\int\int Y_n(y+v)\,dS = \int\int\int \left[\left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\right)(y+v) + \right. \\ \left. + Y_x\frac{\partial v}{\partial x} + Y_y\left(1+\frac{\partial v}{\partial y}\right) + Y_z\frac{\partial v}{\partial z}\right] dx\,dy\,dz;$$

$$\int\int Z_n(z+w)\,dS = \int\int\int \left[\left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\right)(z+w) + \right. \\ \left. + Z_x\frac{\partial w}{\partial x} + Z_y\frac{\partial w}{\partial y} + Z_z\left(1+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] dx\,dy\,dz.$$

Berücksichtigt man, dass

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} + X = 0; \qquad \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} + Y = 0;$$
$$\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} + Z = 0,$$

so erhalten wir einen neuen Ausdruck fur das Virial W. Wenn wir es dem ursprünglichen Ausdruck gleichsetzen, so bekommen wir, dass

$$\int\int\int \left[X_x\left(1+\frac{\partial u}{\partial x}\right) + Y_y\left(1+\frac{\partial v}{\partial y}\right) + Z_z\left(1+\frac{\partial w}{\partial z}\right) + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + \right. \\ \left. + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\right] dx\,dy\,dz = \\ = \int\int\int [X(x+u) + Y(y+v) + Z(z+w)]\,dx\,dy\,dz + \\ + \int\int [X_n(x+u) + Y_n(y+v) + Z_n(z+w)]\,dS. \tag{1}$$

In den weitaus meisten Fällen wird bei Bestimmung von Spannungen im Körper die Deformation desselben nicht berücksichtigt. So verfährt man gewöhnlich beim Aufstellen von Gleichgewichtsgleichungen für Kräfte, die auf ein Element des Körpers einwirken; ebenso verfährt man auch bei der Bestimmung von Integrationskonstanten.

Wenn wir diejenigen seltenen Fälle unüberücksichtigt lassen, in denen ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Spannungen im Körper nicht anwendbar ist, so müssen wir in der Gleichung (1)

$$u = v = w = 0$$

setzen. Wir gelangen sodann zur Gleichung

$$\begin{aligned} \int\int\int (X_x + Y_y + Z_z)\, dV = \int\int\int (Xx + Yy + Zz)\, dx\, dy\, dz + \\ + \int\int (X_n x + Y_n y + Z_n z)\, dS \ldots \end{aligned} \tag{2}$$

In die linke Seite derselben ist für das Volumelement der allgemeine Ausdruck eingesetzt worden, weil die Summe der drei gegenseitig zueinander senkrechten Spannungen eine Grösse ausmacht, die nicht vom Koordinatensystem abhängig ist. Was dagegen die rechte Seite anbelangt, so ist sie für geradlinig-rechteckige Koordinaten aufgestellt and muss bei Benutzung anderer Systeme umgeformt werden.

Die Gleichung (2) gibt die Abhängigkeit wieder, die zwischen den inneren und den äusseren Kräften besteht. Obwohl diese Abhängigkeit eine recht allgemeine ist, kann sie in manchen Fällen grosse Dienste leisten. Sie enthält keine Angaben über elastische Eigenschaften des Körpers, was sich als direkte Folge aus der bei Bestimmung der Spannungen angenommenen Vereinfachung ergibt.

Subtrahiert man (2) von (1) und setzt folgende Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}; \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \\ + \frac{\partial w}{\partial y}; \quad \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}; \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \end{aligned} \tag{a}$$

so erhält man:

$$\begin{aligned} \int\int\int (X_x \varepsilon_x + Y_y \varepsilon_y + Z_z \varepsilon_z + Y_z \gamma_{yz} + Z_x \gamma_{zx} + X_y \gamma_{xy})\, dx\, dy\, dz = \\ = \int\int\int (Xu + Yv + Zw)\, dx\, dy\, dz + \int\int (X_n u + Y_n v + Z_n w)\, dS. \end{aligned} \tag{3}$$

Wir erhielten diese bekannte Gleichung, die die Gleichheit zwischen den Arbeiten der inneren und denen der äusseren Kräfte feststellt, ohne vom Begriff der Arbeit Gebrauch zu machen; diese Gleichung kann daher ohne jegliche Abhängigkeit von diesem Begriff verwertet werden.

Bei Ableitung der Gleichung (3) werden die elastischen Eigenschaften des Körpers nicht in Betracht gezogen; wir sind daher bei Benutzung dieser Gleichung berechtigt, dem Körper in Gedanken beliebige elastische Eigenschaften zuzuschreiben; dieses läuft aber darauf hinaus, dass die in der Gleichung enthaltenen Komponenten der Deformation und der Verschiebungen als unabhängig von ihrer tatsächlichen Belastung aufgegeben werden können; diese Komponenten müssen miteinander nur durch die Beziehungen (a) verbunden sein.

Andrerseits wird bei der Bestimmung von Spannungen die Deformation nicht berücksichtigt. Infolgedessen können wir an Stelle der tatsächlichen Kräfte und der ihnen entsprechenden tatsächlichen Spannungen imaginäre Kräfte bzw. Spannungen in die Gleichung setzen.

Eingegangen.
d. 31. III. 1935.

МАТЕМАТИКА

Н. В. АДАМОВ

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СМЫСЛ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ЛЯПУНОВА

(Представлено академиком А. Н. Крыловым 29 III 1935)

В своем знаменитом мемуаре (1) Ляпунов дает следующее условие устойчивости интегралов уравнения

$$u'' + p(x)u = 0, \tag{1}$$

где $p(x)$ есть периодическая непрерывная функция, периода ω, не меньшая 0 при любом значении x: интегралы уравнения (1) устойчивы, если

$$\omega \int_0^{\omega} p(x)\,dx \leqslant 4. \tag{2}$$

Мы дадим простую геометрическую интерпретацию этому условию, доказывая его одновременно способом, отличным от способа Ляпунова.

Обозначим через d_n наименьшее и через D_n наибольшее из возможных расстояний между каким-либо нулем интеграла уравнения (1) и n-ым следующим нулем этого же интеграла, $d_0 = D_0 = 0$. Известно (2,3), что интегралы уравнения (1) устойчивы тогда и только тогда, когда для какого-либо целого, положительного n справедливо неравенство

$$D_n < \omega < d_{n+1}. \tag{3}$$

Наша задача доказать, что условие Ляпунова совпадает с условием:

$$d_1 > \omega.$$

Подстановкой $\frac{u'}{u} = z$ приведем уравнение (1) к виду

$$z' = -\left(z^2 + p(x)\right). \tag{4}$$

Интеграл z этого уравнения, соответствующий интегралу u уравнения (1), есть функция от x, непрерывная для всех x, для которых $u \neq 0$. Значения x, обращающие u в 0, обращают z в бесконечность.

Для уравнения (4) доказываются следующие теоремы:

Теорема 1. *Интеграл уравнения* (4), *равный 0 при* $x = x_0$ *и конечный в интервале* (x_0, x_1), *может быть в этом интервале найден последовательными приближениями.* Пусть даны два уравнения:

$$z' = -\left(z^2 + p_1(x)\right), \tag{4_1}$$

$$z' = -\left(z^2 + p_2(x)\right). \tag{4_2}$$

Обозначим через $\bar{z}$ интеграл уравнения (4_1), равный 0 при $x = x_0$ и конечный в интервале (x_0, x_1). Последовательные приближения этого интеграла обозначим через $\bar{z}_0 = 0, \bar{z}_1, \bar{z}_2, \ldots, \bar{z}_n, \ldots$ Аналогичные функции, соответствующие уравнению (4_2), обозначаем:

$$\tilde{z},\ \tilde{z}_0 = 0,\ \tilde{z}_1,\ \tilde{z}_2, \ldots,\ \tilde{z}_n, \ldots$$

Теорема 2. *Если неравенство*

$$\int_{x_0}^{x} p_1(x)\,dx < \int_{x_0}^{x} p_2(x)\,dx \tag{5}$$

справедливо в интервале (x_0, x) *и если интегралы* $\widetilde{z}$ *и* $\overline{z}$ *конечны в этом интервале, то неравенства*

$$\overline{z}(x) > \widetilde{z}(x); \quad \overline{z}_k > \widetilde{z}_k \qquad (k = 1, 2 \ldots) \tag{6}$$

удовлетворяются при $x_0 < x < x_1$.

Теорема 3. *Если неравенство* (5) *справедливо в интервале* (x_0, x_1) *и интеграл* $\overline{z}$ *обращается в* $-\infty$ *при* $x = \overline{\xi} \leqslant x_1$, *то* $\widetilde{z}$ *обращается в* $-\infty$ *при*

$$x = \widetilde{\xi} < \overline{\xi}.$$

Для того чтобы теоремы 1, 2 и 3 сохраняли силу, не обязательно требование непрерывности функций $p(x)$. Теоремы справедливы, например, для $p(x) = p_\delta(x)$, определяемых равенствами:

$$p_\delta(x) = \frac{k}{\delta} \ (x_0 \leqslant x \leqslant \delta); \quad p_\delta(x) = 0 \ (x > \delta), \tag{7}$$

где k — некоторая положительная постоянная. Под интегралом z_δ соответствующего уравнения (4) подразумевается функция, равная в интервале (x_0, δ) интегралу уравнения:

$$z' = -\left(z^2 + \frac{k}{\delta}\right) \tag{8_1}$$

обращающемуся в 0 при $x = x_0$, и интегралу уравнения

$$z' = -z^2 \tag{8_2}$$

в интервале (δ, x_1), непрерывная при $x = \delta$. Предельным случаем при $\delta = 0$ является следующий. Назовем Z_k интеграл уравнения (8_2), равный $-k$ при $x = x_0$. Обозначим через $Z_{k1} = -k$, $Z_{k2}, \ldots$ его последовательные приближения. Если интеграл Z_k конечен в интервале (x_0, x_1) и

$$\int_{x_0}^{x_1} p(x)\,dx = k, \tag{9}$$

то справедливы неравенства:

$$\overline{z} > Z_k, \quad \overline{z}_i > Z_{ki}, \qquad (i = 1, 2 \ldots) \tag{10}$$

где $\overline{z}$ и $\overline{z}_1$ определены, как в теореме (1). Из этих рассуждений вытекает

Теорема 4. *Интеграл уравнения* (4) *конечен в интервале* (x_0, x_1) *если справедливо равенство* (9) *и если интеграл* Z_k *уравнения* (8_2) *конечен в этом интервале.*

Непосредственное вычисление показывает, что Z_k обращается в $-\infty$ при $x = x_0 + \frac{1}{k}$. Рассуждения только слегка меняются для значений $x < x_0$. Из теоремы 4 и замечаний относительно связи между интегралами уравнений (1) и (4) получаем теорему, отвечающую на вопрос, поставленный в заголовке:

Теорема 5. *Интеграл уравнения* (1) *не может иметь двух нулей, разделенных расстоянием, меньшим* ω, *если для любой пары чисел* x_0 *и* ξ, *таких что*

$$(\xi = x_0) \int_{x_0}^{\xi} p(x)\,dx = 1,$$

имеет место неравенство

$$(x_0 + \omega - \xi) \int_{\xi}^{x_0+\omega} p(x)\,dx \leqslant 1.$$

Простым вычислением убеждаемся, что это имеет место тогда, и только тогда, когда справедливо неравенство (2).

Легко показать также, что задав произвольное $\varepsilon > 0$, можно найти функцию $p(x)$ [хотя бы вида $p_\delta(x)$], так что

$$4 < \omega \int_0^\omega p(x)\,dx < 4 + \varepsilon, \tag{11}$$

и расстояние между нулями интегралов уравнения (1) могут быть как меньше, так и больше ω, и, значит, интегралы не будут устойчивы. Это геометрический смысл факта, указанного самим Ляпуновым в другом мемуаре (4).

Поступило
29 III 1935.

MATHÉMATIQUES

LE SENS GÉOMÉTRIQUE D'UNE CONDITION DE STABILITÉ DONNÉE PAR LIAPOUNOFF

Par N. V. ADAMOV (ADAMOFF)

(*Présenté par A. N. Krylov, de l'Académie, le 29. III. 1935*)

Liapounoff, dans un mémoire célèbre (1), donne la condition suivante de la stabilité des intégrales de l'équation (1)

$$u'' + p(x)\,u = 0, \tag{1}$$

où $p(x)$ est une fonction périodique de période ω, non négative pour toutes les valeurs de x: les intégrales de l'equation (1) sont stables, si la fonction $p(x)$ vérifie l'inégalité (2). (Les formules correspondantes se trouvent dans le texte russe.)

Nous allons donner à cette condition une interprétation géometrique simple, en y joignant, en même temps, une démonstration différente de celle de Liapounoff.

Designons par d_n la plus petite et par D_n la plus grande distance possible entre un zéro d'intégrale quelconque de l'équation (1) et le n-ième zéro consécutif de cette intégrale $d_0 = D_0 = 0$; il est bien connu (2, 3) que la condition nécessaire et suffisante de la stabilité des intégrales de l'équation (1) est la suivante: l'inégalité (3) est vérifiée pour tout n entier positif. Notre but est de démontrer que la condition de Liapounoff équivaut à $d_1 > \omega$. En faisant la substitution $\frac{u'}{u} = z$, nous ramenons l'équation (1) à la forme (4). L'intégrale z de cette équation, correspondant à l'intégrale u de l'équation (1), est une fonction continue de x pour les valeurs de x pour lesquelles u est différente de zéro; z devient infini pour les valeurs de x annulant u.

Nous démontrons pour l'équation (4) les théorèmes suivants:

Théorème 1. *L'intégrale de l'équation* (4), *s'annulant pour* $x = x_0$ *et finie pour les valeurs de* x *comprises dans l'intervalle* (x_0, x_1), *peut être trouvée pour cet intervalle par des approximations successives.*

Soient (4_1) et (4_2) deux équations de la forme (4). Désignons par $\bar{z}$ l'intégrale de l'équation (4_1), s'annulant pour $x = x_0$. Soient les fonctions $\bar{z}_0 = 0, \bar{z}_1, \bar{z}_2, \ldots$ les approximations successives de l'intégrale $\bar{z}$. Désignons par $\tilde{z}, \tilde{z}_0 = 0, \tilde{z}_1, \tilde{z}_2 \ldots$ les valeurs analogues pour l'équation (4_2).

Théorème 2. *Si dans l'intervalle (x_0, x_1) les intégrales $\bar{z}$ et $\tilde{z}$ sont finies et si l'inégalité* (5) *est vérifiée, les inégalités* (6) *sont aussi vérifiées dans le même intervalle.*

Théorème 3. *Si l'inégalité* (5) *est vérifiée dans l'intervalle (x_0, x_1) et si l'intégrale $\bar{z}$ devient infinie pour $x = \bar{\xi} \leqslant x_1$, l'intégrale $\tilde{z}$ devient infinie pour*

$$x = \tilde{\xi} < \bar{\xi}.$$

La continuité des fonctions $p(x)$ n'est pas nécessaire pour que les trois théorèmes ci-dessus soient valables. On peut les démontrer, par exemple, pour les fonctions $p_0(x)$ définies par les égalités (7), où k est une constante positive. Dans ce cas l'intégrale de l'équation (4) correspondante est une fonction égale à l'intégrale de l'équation (8_1) dans l'intervalle (x_0, δ) et à l'intégrale de l'équation (8_2) pour $x > \delta$, continue pour $x = \delta$. Le cas limite pour $\delta = 0$ est le suivant: désignons par Z_k l'intégrale de l'équation (8_2) égale à $-k$ pour $x = x_0$. Soient $Z_{k1}, Z_{k2}, \ldots$ les approximations successives de cette intégrale, Z_{k1} étant $= -k$. Si Z_k est fini dans l'intervalle (x_0, x_1) et si l'égalité (9) est vérifiée, on a les inégalités (10). De ces raisonnements on déduit le

Théorème 4. *L'intégrale de l'équation* (4) *est finie dans l'intervalle (x_0, x_1), si l'intégrale Z_k de l'équation* (8_2) *l'est, l'égalité* (9) *étant vérifiée.*

Le calcul direct montre que Z_k devient infini pour $x = x_0 + \frac{1}{k}$. Les raisonnements ne sont que légèrement modifiés pour les valeurs de x inférieures à x_0. Nous avons maintenant le théorème:

Théorème 5. *Une intégrale de l'équation* (1) *ne peut avoir deux zéros séparés par une distance inférieure à ω, si pour toute paire de nombres x_0 et ξ, tels qu'on ait*

$$(\xi - x_0) \int_{x_0}^{\xi} p(x)\, dx = 1,$$

on a aussi:

$$(x_0 + \omega - \xi) \int_{\xi}^{x_0+\omega} p(x)\, dx \leqslant 1.$$

Un calcul facile montre que cette condition est équivalente à celle de Liapounoff.

On voit aussi qu'étant donné un nombre $\varepsilon > 0$, il existe des fonctions $p(x)$ telles que l'inégalité (11) est verifiée, et les intégrales de l'équation (1) correspondante sont instables, car parmi ces intégrales y en a telles pour lesquelles la distance entre deux zéros consécutifs d'une intégrale est supérieure et telles pour lesquelles cette distance est inférieure à ω. On peut trouver ces fonctions parmi les fonctions $p_\delta(x)$. C'est le sens géométrique du fait signalé déjà ailleurs par Liapounoff lui-même (4).

Manuscrit reçu
le 29. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Ляпунов. Рассуждение об общей задаче устойчивости, Харьков, 1892. [2] Haupt, Math. Ann., 1919, Bd. 79. [3] N. Adamoff, C. R., 1933, t. 197. [4] Liapounoff. Sur une série dans la théorie des équations différentielles linéaires du second ordre aux coefficients périodiques. Mémoires de l'Académie des Sciences, 1902.

МАТЕМАТИКА

В. ЕФРЕМОВИЧ и М. КРЕЙНЕС

К ТОПОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 10 IV 1935*)

Цель настоящей заметки* исследовать топологическую структуру поверхностей второго порядка в X^{n+1} — действительном проективном пространстве $n+1$ измерений. Проективная классификация этих поверхностей приводит, как известно, к различным проективным типам их. Ниже будет показано, что каждому из них соответствует определенный топологический тип поверхности, т. е. что две поверхности второго порядка тогда и только тогда топологически эквивалентны, если они эквивалентны проективно.

1. Пусть $x_0, x_1, \ldots, x_{n+1}$ проективные координаты точки в X^{n+1}, и $\Sigma a_{ik} x^i x^k = 0$ уравнение невырождающейся ($\det|a_{ik}| \neq 0$) поверхности второго порядка F^n. (Такая поверхность с точки зрения топологии является n-мерным замкнутым многообразием.) Выбрав надлежащим образом проективные координаты, можно написать это уравнение в виде:

$$x_0^2 + x_1^2 + \ldots + x_r^2 - x_{r+1}^2 - \ldots - x_{n+1}^2 = 0. \tag{1}$$

Пара чисел $(r, n-r)$ в силу закона инерции для квадратичных форм является проективным инвариантом поверхности и определяет собой ее тип. Для построения топологической модели такой поверхности рассмотрим в евклидовом пространстве R^{n+2} совокупность $\overline{F^n}$ точек, удовлетворяющих системе уравнений:

$$\left.\begin{aligned} x_0^2 + x_1^2 + \ldots + x_r^2 &= 1, \\ x_{r+1}^2 + \ldots + x_{n+1}^2 &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Топологически $\overline{F^n}$ является произведением сфер S^r и S^{n-r}. Многообразие M^n пар, симметричных относительно начала координат R^{n+2} точек $\overline{F^n}$ (при естественном определении близости) гомеоморфно F^n. В самом деле, соответствие

$$(x_0 : x_1 : \ldots : x_{n+1}) \longleftrightarrow \left\{\left(\frac{x_0}{\rho}, \frac{x_1}{\rho}, \ldots, \frac{x_{n+1}}{\rho}\right); \left(-\frac{x_0}{\rho}, -\frac{x_1}{\rho}, \ldots, -\frac{x_{n+1}}{\rho}\right)\right\},$$

где

$$\rho = \sqrt{x_0^2 + \ldots + x_r^2} = \sqrt{x_{r+1}^2 + \ldots + x_{n+1}^2} \neq 0,$$

дает взаимно однозначное и взаимно непрерывное отображение F^n на M^n.

2. $\overline{F} = S^r \times S^{n-r}$ при $|\leqslant r \leqslant n-1|$ является накрывающим многообразием („Überlagerungsraum“) над F^n; при $2 \leqslant r \leqslant n-2$, будучи в этом случае односвязным, $\overline{F^n}$ оказывается универсальным накрывающим. Во всех случаях универсальные накрывающие для поверхностей F^n различных проективных типов $(r, n-r)$ различны топологически. Действительно, топологические типы универсальных накрывающих таковы:

$S^r \times S^{n-r}$	при $2 \leqslant r,\ n-r \leqslant n-2$,
S^n	при $(r, n-r) = (0, n),\ n \geqslant 2$,
R^1	при $(r, n-r) = (0, 1),\ n = 1$,
$R^1 S^{n-1}$	при $(r, n-r) = (1, n-1)\ n \geqslant 3$,
$R^1 R^1 = R^2$	при $(r, n-r) = (1, 1),\ n = 2$.

* Приносим свою благодарность П. С. Александрову, указавшему на известный интерес топологической классификации поверхностей второго порядка.

Они все различны, а следовательно, различны топологически и сами поверхности. Итак, две поверхности второго порядка тогда и только тогда гомеоморфны, если они принадлежат к одному проективному типу.

3. Модель M^n позволяет выяснить топологические свойства поверхности F^n. Так, например, легко видеть, что F^n — замкнутое многообразие, ориентируемое при n четном и неориентируемое при n нечетном, исключая случай $(r,\ n-r)=(0,\ n)$, когда F^n — сфера, и, следовательно, ориентируемо во всяком случае. Легко определить фундаментальную группу и другие топологические инварианты F^n.

4. Пример. Многообразие L^4 всех прямых проективного пространства X^3 гомеоморфно поверхности второго порядка F^4 типа (2,2).

Действительно, однородные плюккеровы координаты прямой p_{ik} удовлетворяют соотношению

$$p_{23}p_{14}+p_{31}p_{24}+p_{12}p_{34}=0, \tag{3}$$

которое после линейного преобразования

$$\left.\begin{array}{lll} p_{23}=x_0+x_3; & p_{31}=x_1+x_4; & p_{12}=x_2+x_5; \\ p_{14}=x_0-x_3; & p_{24}=x_1-x_4; & p_{34}=x_2-x_5 \end{array}\right\} \tag{4}$$

переходит в

$$x_0^2+x_1^2+x_2^2-x_3^2-x_4^2-x_5^2=0.$$

Таким образом L^4 гомеоморфно поверхности второго порядка типа (2,2) и, следовательно, может быть получено описанной выше редукцией из произведения сфер $S^2\times S^2$. L^4 — замкнутое ориентируемое многообразие. Его фундаментальная группа — циклическая второго порядка. Числа Бетти $p_1=p_3=0$, $p_2=0$. Имеется один одномерный и один двумерный коэффициент кручения, каждый равен 2:

$$t^1=t^2=2.$$

Математический институт
Московского государственного университета.

Поступило
10 IV 1935.

MATHÉMATIQUES

SUR LA TOPOLOGIE DES QUADRIQUES

Par V. EFREMOVIČ (EPHRÄMOWITSCH) et M. KREINES

(*Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 10. IV. 1935*)

Le but de cette note est de montrer que deux quadriques sont équivalentes au point de vue topologique dans le cas où elles le sont au point de vue de la géométrie projective et dans ce cas seulement.*

1. Soient $x_0,\ x_1,\ \ldots,\ x_{n+1}$ les coordonnées projectives d'un point dans l'espace projectif à $n+1$. Nous pouvons toujours supposer que dans ces coordonnées la quadrique non dégénérée F^n en question a pour son équation

$$x_0^2+x_1^2+\ldots+x_r^2-x_{r+1}^2-\ldots-x_n^2=0. \tag{1}$$

* C'est M. P. Alexandrov qui a appelé notre attention sur l'intérêt géométrique que pourrait présenter une pareille étude.

Le couple des entiers $(r, n-r)$ caractérise, comme on le sait, le type projectif de la quadrique F^n.

Considérons dans l'espace euclidien à $n+2$ dimensions R^{n+2}, l'ensemble $\overline{F}$ des points satisfaisant aux équations

$$\left.\begin{aligned} x_0^2 + \ldots + x_{r+1}^2 &= 1, \\ x_{r+1}^2 + \ldots + x_{n+1} &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$\overline{F}$ est le produit topologique de deux sphères S^r et S^{n-r}. La variété M^n des couples de points de $\overline{F}$ symétriques par rapport à l'origine est homéomorphe à F^n (cette homéomorphie est réalisée par la correspondance

$$(x_0 : x_1 : \ldots : x_{n+1}) \longleftrightarrow \left\{\left(\frac{x_0}{\rho}, \frac{x_1}{\rho}, \ldots, \frac{x_{n+1}}{\rho}\right); \left(-\frac{x_0}{\rho}, -\frac{x_1}{\rho}, \ldots, -\frac{x_{n+1}}{\rho}\right)\right\},$$

avec

$$\rho = \sqrt{x_0^2 + \ldots + x_{r+1}^2} = \sqrt{x_{r+1}^2 + \ldots + x_{n+1}^2} \neq 0.$$

2. La construction ci-dessus fait voir que $\overline{F} = S^r \times S^{n-r}$ est, pour $1 \leqslant r \leqslant n-1$, une variété de recouvrement („Überlagerungsraum") de F^n; pour $2 \leqslant r \leqslant n-2$ la variété $\overline{F}$, alors simplement connexe, est une variété de recouvrement universelle. Or, on s'aperçoit facilement que les variétés de recouvrement universelles pour des quadriques F projectivement distinctes diffèrent au point de vue topologique: on ne trouve en effet que les types topologiques suivants pour lesdites variétés de recouvrement:

$$S^r \times S^{n-r} \text{ (pour } 2 \leqslant r \leqslant n-2), \quad S^n \text{ (pour } n \geqslant 2), \quad R^1 \times S^{n-1} \text{ (pour } n \geqslant 3),$$
$$R^1 \times R^1 = R^2, \quad R^1.$$

Ces types topologiques sont différents si les caractéristiques $(r, n-r)$ le sont.

3. L'interprétation topologique donnée par M^n à la quadrique F^n permet de déterminer facilement les invariants topologiques de F. On voit de suite, par exemple, que F^n est orientable ou non selon n est pair ou non, exception faite pour $r=0$ et $r=n$. Dans ce dernier cas F^n est une sphère, donc toujours orientable. Le groupe fondamental de F se laisse aussi déterminer sans peine.

4. Exemple. La variété L^4 de toutes les droites de l'espace projectif X^3 est homéomorphe á la quadrique F^4 du type (2,2), puisque les coordonnées de Plücker p_{ik} d'une droite satisfont à l'équation

$$p_{23}p_{14} + p_{31}p_{24} + p_{12}p_{34} = 0$$

qui peut être considérée comme équation d'une quadrique du type (2,2) dans X^5. Ainsi, L^4 peut être obtenue, à l'aide de la construction ci-dessus, du produit topologique $S^2 \times S^2$. Il en résulte que L^4 est une variété fermée orientable. Son groupe fondamental est de second ordre. Les nombres de Betti de L^4 (correspondant aux dimensions 1, 2, 3) sont nuls. L^4 possède deux coefficients de torsion correspondant aux dimensions 1 et 2 et égaux à 2.

Institut de Mathématiques de l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu le 10. IV. 1935.

ФИЗИКА

Ф. Ф. ЮДАЛЕВИЧ

ОБ ОПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВЕЛИЧИН СОСТАВЛЯЮЩИХ ЧАСТИЧЕК МУТНОЙ СРЕДЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 30 III 1935*)

В основе излагаемых в этой статье соображений лежит теория Ми (1). Разлагая естественный луч на два компонента, поляризованные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, Ми получил для интенсивности этих компонентов выражения:

$$I_{\text{I}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_{\nu=1}^{\infty}\left[\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\{v\pi_\nu - (1-v^2)\pi_\nu'\}\right]\right|^2,$$

$$I_{\text{II}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_{\nu=1}^{\infty}\left[\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\{v\pi_\nu - (1-v^2)\pi_\nu'\} + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu\right]\right|^2 \qquad (1)$$

(за единицу измерения принимается интенсивность падающего луча). Здесь I_{I} интенсивность луча, поляризованного в плоскости зрения, положение которой определяется направлением падающего луча и лучом зрения; I_{II} — интенсивность луча, поляризованного в плоскости, перпендикулярной к плоскости зрения; a_ν и p_ν коэффициенты, зависящие от показателя преломления частички (m), показателя преломления внешней среды (m_0), длины волны (λ) и радиуса частички (ρ); π_ν — шаровая функция, зависящая от переменного $v = \cos\gamma$, где $\pi - \gamma$ — угол, образованный направлением рассеянного луча с направлением луча падающего. Символ $||$ показывает, что при вычислении нужно взять квадраты модулей комплексных величин, стоящих в правых частях равенства (1). Ми исследовал индикатрисы рассеяния света для случая коллоидных растворов, когда

$$m = 0.57 - i2.45, \quad m_0 = 1.33.$$

Для того чтобы иметь возможность обобщить выводы, формулированные ниже, автор исследовал индикатрисы, соответствующие случаю, промежуточному эффектам Рэлея и Ми. Нужно сказать, что этот случай представляет и самостоятельный интерес. Пусть будут n и n' углы, под которыми измеряются интенсивности рассеянного света. Пусть i_n и $i_{n'}$ значения этих интенсивностей. Введем функцию

$$\frac{i_n}{i_{n'}} = \delta(t), \qquad (2)$$

где t — время. Подобное отношение исследовал Г. О. Покровский (2) для определения радиусов частичек однородной мутной среды. Предположим сначала, что

$$90° < n \leqslant 180°,$$

$$0° \leqslant n' < 90°.$$

Так как для случая Рэлея индикатриса симметрична как относительно горизонтальной, так и относительно вертикальной оси, то для эффекта Рэлея $\delta(t)=1$. Табл. 1 показывает изменение функции $\delta(t)$, когда

$$\alpha=\frac{2\pi m_0 \rho}{\lambda}$$

изменяется в пределах

$$\sqrt{0.6}\leqslant\alpha\leqslant\sqrt{2.0}.$$

(табл. 1 и другие построены для естественного луча).

Таблица 1—Table 1

α^2	0.6	1.0	1.5	2.0
$\delta(t)$	0.8	0.8	0.3	0.03

$m=0.57-i2.45$; $m_0=1.33$; $n=160°$; $n'=20°$; $\lambda=550$.

Пользуясь методом Ми, Блюмер [3] построил индикатрисы для частичек больших размеров. Этой же задачей занимался В. В. Шулейкин [4]. Очень интересные данные об индикатрисе рассеяния света атмосферой даны в работе В. Г. Фесенкова и Е. В. Пясковской [5]. Воспользовавшись числовым материалом, который дан у Блюмера, автор построил таблицы функции $\delta(t)$. Одна такая таблица приведена ниже.

Таблица 2—Table 2

α	1.5	3.0
$\delta(t)$	0.09	0.001

$m=1.33$; $m_0=1$; $n=160°$; $n'=20°$; $\lambda=550$.

Таблица 3—Table 3

α	0.4	0.8	1.6	4.0
$\delta(t)$	0.9	0.6	0.06	0.007

$m=1.25$; $m_0=1$; $n=160°$; $n'=20°$; $\lambda=550$.

Из таблиц очевидно, что с увеличением диаметра частичек функция $\delta(t)$ убывает очень быстро. Так например, табл. 2 соответствует изменению диаметра частички в пределах от 263 до 525 mμ. Таким образом, при увеличении диаметра частички на 262 mμ отношение $\frac{i_n}{i_{n'}}$ изменяется в девяносто раз. Это создает большие неудобства для экспериментальных измерений. Чтобы избавиться от указанного неудобства нужно взять отношение $\frac{i_n}{i_{n'}}=\delta(t)$ при других значениях n и n'. Так как чем больше диаметр частички, тем больше нарушена симметрия индикатрисы относительно направления, перпендикулярного к направлению падающего луча, то мы в праве ожидать, что с увеличением диаметра частичек функция $\delta(t)$ будет убывать и в том случае, когда углы n и n' взяты в первой четверти, причем $n>n'$. Для иллюстрации этого положения приведены табл. 4—6 (стр. 370).

Таким образом, скорость убывания функции $\delta(t)$ значительно уменьшается, если выбрать углы n и n' в первой четверти. В то же время изменения функции $\delta(t)$ в этом случае такого порядка, что вполне могут быть обнаружены на опыте.

Таблица 4—Table 4

α^2	0.6	1.0	1.5	2.0
$\delta(t)$	0.6	0.6	0.5	0.4

$m=0.57-i2.45$; $m_0=1.33$; $n=40°$; $n'=20°$; $\lambda=550$.

Таблица 5—Table 5

α^2	1.5	3.0
$\delta(t)$	0.8	0.5

$m=1.33$; $m_0=1$; $n=30°$; $n'=10°$; $\lambda=550$.

Таблица 6—Table 6

α^2	0.4	0.8	1.6	4.0	8.0
$\delta(t)$	0.8	0.8	0.7	0.3	0.04

$m=1.25$; $m_0=1$; $n=30°$; $n'=10°$; $\lambda=550$.

Свойство функции $\delta(t)=\frac{i_n}{i_{n'}}$ убывать с возрастанием диаметра частичек может оказаться чрезвычайно полезным хотя бы при качественном исследовании процесса развития тумана.

Мы дадим модель процесса на основании материала, представленного в этой статье. То обстоятельство, что мы при этом пользуемся материалом, полученным для различных значений m и m_0, не играет роли, так как существо поставленной задачи зависит лишь от порядка изменения α.

Если диаметр частички тумана не превосходит 120 mμ, отношение

$$\frac{i_n}{i_{n'}}=\delta(t)$$

близко к единице (около 0.9). При возрастании диаметра частички это отношение убывает. Следовательно для относительно чистой атмосферы отношение $\frac{i_n}{i_{n'}}=\delta(t)$ мало отличается от единицы. Интервал времени, в котором происходит конденсация, т. е. образуются частички сравнительно небольшого диаметра, характеризуется медленным убыванием функции $\delta(t)=\frac{i_n}{i_{n'}}$. Выше мы видели, что, например, изменение диаметра частички от 263 до 525 mμ. соответствует изменению отношения $\frac{i_{30}}{i_{10}}$ от 0.8 до 0.5.

Аналогичный порядок изменения этого отношения можно видеть и на других таблицах. Таким образом, момент образования больших капель вследствие соударения малых характеризуется прерывным убыванием функции $\delta(t)$ и, принимая во внимание, что число частичек после соударений уменьшается, все же можно утверждать, что порядок изменения функции $\delta(t)$, связанный

Таблица 7—Table 7

$\pi-\gamma$	$\lambda=550$ $m=0.57-i2.45$	$\lambda=500$ $m=1.10-i2.02$
	i	i
0°	0.008	0.012
20°	0.015	0.018
40°	0.065	0.039
60°	0.098	0.027
80°	0.145	0.051
90°	0.118	0.034
100°	0.072	0.019
120°	0.033	0.027
140°	0.193	0.127
160°	0.491	0.283
180°	0.640	0.352

$\alpha^2=2.0$; $m_0=1.33$.

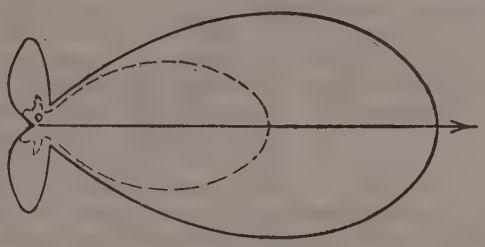
с увеличением диаметра части частичек, вполне может быть обнаружен в эксперименте.

В заключение укажем, что рассеяние света мутной средой связано с окраской этой последней.

Это обстоятельство иллюстрируется на табл. 7.

Из этой таблицы видно, что рассеяние для различных длин волн не одинаково и настолько отлично, что рассеяние света будет связано с окраской мутной среды.

Результаты табл. 7 представлены на приложенном графике, на котором изображены две индикатрисы. Сплошная кривая для $\lambda = 550$, пунктирная кривая для $\lambda = 500$.



Стрелкой указано направление падающего луча.
The arrow indicates the direction of the incident ray

Так как пространственная индикатриса образуется вращением плоской индикатрисы вокруг горизонтальной оси, то на графике совершенно ясно можно отметить цветной ореол не только вокруг источника света, но и вокруг точки, диаметрально противоположной источнику света. Изменение диаметра частичек будет связано с изменением вида ореола.

В заключение автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность академику. В. Г. Фесенкову, как за предоставление темы, так и за весьма ценные указания при ее проработке.

Центральный институт
экспериментальной гидрологии
и метеорологии.

Поступило
30 III 1935.

PHYSICS

ON THE OPTICAL PHENOMENA CONNECTED WITH THE CHANGE IN SIZE OF THE SPHERICAL PARTICLES OF A TROUBLED MEDIUM

By TH. JUDALEVIČ (JOUDALEVITSCH)

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 30. III. 1935*)

While resolving the natural ray into two components polarized within perpendicular planes, Mie [1] gives the following expressions for these components:

$$I_{\mathrm{I}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_{\nu=1}^{\infty}\left[\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\{v\pi_\nu - (1-v^2)\pi_\nu'\}\right]\right|^2,$$
$$I_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_{\nu=1}^{\infty}\left[\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\{v\pi_\nu - (1-v^2)\pi_\nu'\} + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu\right]\right|^2. \qquad (1)$$

Here I_{I} is the intensity of the ray polarized within the plane of vision which is determined by the direction of the incident ray and the ray of

vision; I_{II} is the intensity of the ray which is polarized within the plane perpendicular to the plane of vision; a_ν and p_ν are the coefficients dependent 1) on the refraction index of the particle (m), 2) on the refraction index of the external medium (m_0), 3) on the wave length (λ), and 4) on the radius of the particle (ρ); π_ν is a spherical function dependent on the variable $v = \cos\gamma$, where $(\pi - \gamma)$ is the angle formed by the scattered and the incident rays. The symbol || indicates that in performing the calculation we have to take the squares of the moduli of complex quantities in the right-hand sides of equations (1). Mie investigated the representative curves of scattering for the case of colloidal solutions, when

$$m = 0.57 - i2.45, \quad m_0 = 1.33.$$

In order to have the possibility of generalizing the results, which will be given further, the author investigated the representative curves of scattering for the case intermediate between the effects of Rayleigh and Mie. This case is of quite particular interest. Let n and n' be the angles at which the intensities of scattered light are measured. Let also i_n and $i_{n'}$ be the values of these intensities. We will form the function

$$\frac{i_n}{i_n} = \delta(t), \qquad (2)$$

where t is time. An identical ratio has been investigated by G. O. Pokrovskij[2] for the determination of the radii of particles of a homogeneous troubled medium. We assume first of all that

$$90° < n \leqslant 180°,$$
$$0° \leqslant n' < 90°.$$

Since for Rayleigh's case the representative curve of scattering is symmetrical with respect to both horizontal and vertical axes, we have for Rayleigh's effect $\delta(t) = 1$. The change of the function $\delta(t)$ when

$$\alpha = \frac{2\pi m_0 \rho}{\lambda}$$

varies within the interval $0.6 \leqslant \alpha \leqslant 2.0$ is given in Table 1 (p. 369). The tables are composed for the unpolarized ray. By using the method of Mie, Blumer[3] drew the representative curves of scattering for the particles of great sizes. The same problem was handled by V. V. Šulejkin[4]. Very interesting results concerning the representative curve of scattering of the atmosphere are given by V. G. Fesenkov and E. V. Piaskovskaja[5]. By using the numerical material collected by Blumer, the author composed a number of tables for the function $\delta(t)$. Two such tables are given in this paper (Tables 2 and 3, p. 369).

It is evident from the tables that with the increase of the diameter of the particles the function $\delta(t)$ decreases very rapidly. For example, Table 2 corresponds to the change in the diameter of the particle within the interval from 263 to 525 mμ. Thus, with a change of the diameter of the particle equal to 262 mμ the ratio $\frac{i_n}{i_{n'}}$ decreases ninety times. This involves great difficulties in experimental measurements. To overcome these difficulties other values of n and n' must be chosen. Inasmuch as the greater the diameter of the particle the greater the asymmetry of the representative curve of scattering with respect to the direction perpendicular to the direction of the incident ray, we can assume that the function $\delta(t)$ will decrease with the increase of the diameter of the particle also in the case when the

angles n and n' are given in the first quarter and $n > n'$. Tables 5—6 illustrate this assumption (370).

Thus by choosing the angles n and n' in the first quarter, the rate of the decrease of the function $\delta(t)$ can be considerably diminished. The variation of the function $\delta(t)$ in this case is of such an order that it may be detected by experimental measurements. The property of the function

$$\delta(t) = \frac{i_n}{i_{n'}}$$

to decrease with the increase of the diameter of particles is of great use in investigating of the development of fog. We will give a model of this process on the basis of the material presented in this paper. The fact that the calculations are given for different values of m and m_0 is of no consequence, as the phenomenon consists only in a change of α. If the diameter of the particle does not exceed 120 mμ, the ratio

$$i_n = \frac{i_n}{i_{n'}}(t)$$

is close upon unity (nearly 0.9). With the increase of the diameter of the particle this ratio decreases. Consequently, in the case of a relatively clear atmosphere, the ratio $\frac{i_n}{i_{n'}} = \delta(t)$ differs but little from unity. The interval of time during which condensation occurs, i. e. particles of a comparatively small diameter are formed, is characterized by a slow decrease of the function $\delta(t) = \frac{i_n}{i_{n'}}$. For example, we have seen that a change of the diameter of the particle from 263 to 525 mμ corresponds to a change of the ratio $\frac{i_{30}}{i_{10}}$ from 0.8 to 0.5. An analogous change may be seen in the other tables. The formation of large drops due to the collision of small drops is characterized by a discontinuous decrease of the function $\delta(t)$. Taking into consideration the fact that after collisions the number of the particles decreases, we can still assert that the change of the function $\delta(t)$ may be measured by experiment. We will now examine Table 7. The results of this table are shown in the figure (p. 371). It appears from Table 7 that the scattering is different for various λ. Thus, the scattering of light by a troubled medium is closely connected with the colour of this medium. In the above figure, two representative curves of scattering are shown. The continuous curve corresponds to $\lambda = 550$, the dotted one to $\lambda = 500$. Inasmuch as the space curve of scattering may be formed by the rotation of the plane curve about the horizontal axis, it is evident that the colour halo may be seen not only around the source of light, but also around the point opposite to the source of light. The variation of the diameter of the particles is connected with the variation of the halo.

The author expresses his profound thanks to Prof. V. G. Fesenkov, Member of the Academy, for the subject suggested and valuable advice throughout the work.

Central Institute
of Experimental Hydrology
and Meteorology.

Reeeived
30. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Mie, Ann. d. Phys., 25, 1908. [2] Kolloid. ZS., XLVI, 1929. H. 1. [3] Blumer, ZS. f. Phys., 32, 1925. [4] Phil., Mag., 1924. [5] ДАН, 1934, IV, 129. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, IV, 131.

П. А. ВАЛЬТЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР, и С. Д. ПОНОМАРЕВ

К ИССЛЕДОВАНИЮ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

(*Представлено академиком С. А. Чаплыгиным 23 III 1935*)

Вопрос об экспериментальном определении сил, действующих на лопатку, работающую в гидравлической решетке, имеет большое техническое значение. С другой стороны, прямые методы решения этой задачи пока еще недостаточно выработаны. Поэтому представля т интерес попытка использовать для вычисления упомянутых сил характеристические кривые осевой турбины. При этом приходится сделать два допущения: 1) лопатку, имеющую вдоль радиуса переменное сеч ние и изменяющийся режим работы, приходится заменить лопаткой с некоторым средним сечением, работающей на среднем режиме; 2) приходится исключить потери в направляющем аппарате и во всасывающей трубе, задавшись их приближенной величиной. Последнее обстоятельство, впрочем, мало влияет на окончательный результат.

Таким образом, нами, инж. П. А. Вальтер и С. Д. Пономаревым, получена изображенная на чертеже диаграмма (годограф решетки) (стр. 375).

При этом коэффициенты скоростей определялись нами из следующих формул:

$$k_{u1}=\frac{w_{u1}}{w_{u1}}=1;\quad k_{u2}=\frac{w_{u2}}{w_{u1}};\quad k_{a1}=k_{a2}=\frac{w_{a1}}{w_{u1}}=\frac{w_{a2}}{w_{u1}};$$

$$k_{um}=\frac{w_{u1}+w_{u2}}{2w_{u1}}=\frac{w_{um}}{w_{u1}};\quad k_{am}=\frac{w_{a1}+w_{a2}}{2w_{u1}}=\frac{w_{am}}{w_{u1}},$$

где u, w_{u1}, w_{u2} и т. д. имеют обычные в теории турбин значения; коэффициенты же сил даются нам равенствами

$$c_a=\frac{P_a}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}};\quad c_u=\frac{P_u}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}};$$

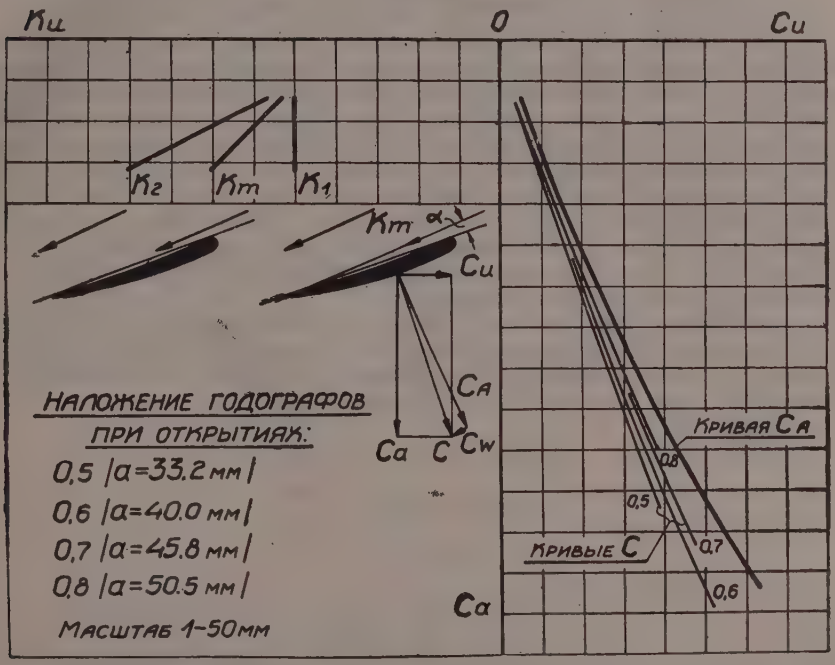
$$c_A=\frac{A}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}};\quad c_W=\frac{W}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}},$$

где P_a, P_u — окружная и осевая составляющие силы P, действующей на лопатку, а A и W суть так называемые подъемная сила и профильное сопротивление.

Интересно, что, заставляя работать одно и то же колесо при различных открытиях, мы смогли получить одну и ту же диаграмму различными путями несколько раз. Если бы диаграммы наши были получены вполне точно, то, очевидно, они должны были бы совпасть друг с другом. В наших условиях этого нет и они должны совпасть друг с другом только приблизительно, причем степень точности их совпадения указывает нам, насколько велики ошибки, заключающиеся в сделанных выше допущениях. Практически, при нашей попытке проделать такое наложение кривые совпали настолько хорошо, что мы не смогли изобразить их раздельно. Это совпадение оправдывает метод, примененный для их получения.

Дискуссия кривых будет дана в специальной, подготовляемой к печати работе С. Д. Пономарева. Однако, уже сейчас следует отметить следующие обстоятельства:

1) Наблюдаемые течения приведены нами к $w_{u1} = 1$, поэтому годограф входных скоростей представляет собою прямую, перпендикулярную к оси абсцисс.



2) Годограф выходных и средних скоростей, а также годограф подъемных сил, по указанным выше причинам не зависит от открытия направляющего аппарата.

3) Годограф полных сил P зависит от открытия, что следует отнести за счет профильных сопротивлений, величина которых связана с коэффициентом полезного действия колеса.

4) Общий вид получившихся кривых хорошо совпадает с тем, что дает нам теория гидравлических решеток.

5) Годограф решетки по своему строению проще, чем топографическая карта турбины, поэтому можно ожидать, что он даст хорошее средство для научного анализа этой последней.

Всесоюзный институт гидромашиностроения.
Москва.

Поступило
23 III 1935.

ZUR UNTERSUCHUNG DER HYDRAULISCHEN GITTER

Von P. A. WALTHER, korrespondierendem Mitglied der Akademie, und S. D. PONOMARIOV

(*Vorgelegt von S. A. Čaplygin, Mitglied der Akademie, d. 23. III. 1935*)

Die Aufgabe, die Kräfte, welche an der Schaufel eines hydraulischen Gitters wirken, zu messen ist von grosser technischen Bedeutung. Desungeachtet sind die direkten Methoden der Messung noch ziemlich unvollkommen und dieser Umstand rechtfertigt den Versuch diese Kräfte mit Hilfe der charakteristischen Kurve der axialen Turbine zu berechnen. Dabei muss man zwei Voraussetzungen machen: 1) die Schaufel, welche dem Radius entlang ein veränderliches Arbeitsregime hat, durch eine Schaufel von mittlerem Querschnitte und mit mittlerem Arbeitsregime zu ersetzen; 2) um die Verluste des Leitapparats und der Saugröhre auszuschalten, muss man sie (die Verluste) annähernd abschätzen. Die letztere Annahme hat übrigens einen kleinen Einfluss.

Auf diesem Wege haben wir (Ing. P. A. Walther u. Ing. S. D. Ponomariov bie auf der Figur des russischen Textes gezeigten Diagramme (Hodograph des Gitters) erhalten. Dabei haben wir die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{u1}, k_{a1} u. s. w. mit Hilfe folgender Formeln berechnet:

$$k_{u1} = \frac{w_{u1}}{w_{u1}} = 1; \quad k_{u2} = \frac{w_{u2}}{w_{u1}};$$

$$k_{a1} = k_{a2} = \frac{w_{a1}}{w_{u1}} = \frac{w_{a2}}{w_{u1}};$$

$$k_{um} = \frac{w_{u1} + w_{u2}}{2w_{u1}} = \frac{w_{um}}{w_{u1}};$$

$$k_{am} = \frac{w_{a1} + w_{a2}}{2w_{u1}} = \frac{w_{am}}{w_{u1}} = k_{a1} = k_{a2}$$

wo w_{u1}, w_{u2}, w_{a1} u s. w. die in der Turbinentheorie gewöhnliche Bedeutung haben. Ebenso sind die Kraftkoeffizienten uns durch folgende Gleichungen gegeben:

$$c_u = \frac{P_u}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}}; \quad c_a = \frac{P_a}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}};$$

$$c_A = \frac{A}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}}; \quad c_W = \frac{W}{F\gamma\frac{w_{u1}^2}{2g}},$$

wo P_u, P_a die Umfangs- bzw. Axialkomponenten der Kraft P, welche an der Schaufel wirkt, und A, W ihre sogenannte Auftriebs- und Widerstandskomponenten sind.

Indem wir die Turbine bei verschiedenen Anstellwinkeln des Leitapparats arbeiten lassen, können wir dieselben Diagramme mehrmal auf verschiedenen Wegen bekommen. Wäre dabei unsere Berechnungsmethode ganz genau, so müssten diese Diagramme, aufeinander gelegt, zusammenfallen. In unserem Falle sind aber die Kurven nicht ganz genau und deshalb werden sie einander nur annähernd decken. Dabei zeigt die Grösse des Auseinandergehens der Kurven die Ordnung der Ungenauigkeit, welche wir bei unseren oben besprochenen Annahmen zugelassen haben.

Als wir versuchsweise diese Diagramme aufeinander legten, fielen sie so gut zusammen, dass es unmöglich wurde, sie einzeln zu zeichnen. Das rechtfertigt unsere Methode.

Die Diskussion der Diagramme wollen wir in einem eigens dazu geschriebenen Artikel (Verf. S. D. Ponomariov) durchführen, aber schon hier ist es angemessen folgendes hervorzuheben:

1) Da alle untersuchten Strömungen von uns für den Fall $w_{u1} = 1$ umgerechnet sind, so ist der Hodograph der Eintrittsgeschwindigkeiten eine zur Abszissenachse perpendikuläre Gerade.

2) Die Hodographen der Austritts- und Mittelgeschwindigkeiten sind aus schon angeführten Gründen vom Öffnungswinkel des Leitapparats unabhängig.

3) Der Hodograph der vollen resultierenden Kräfte P hängt vom Öffnungswinkel ab, was man durch Veränderung der Profilwiderstände erklären muss, welche vom Wirkungskoeffizienten des Rades stark beeinflusst sind.

4) Das Aussehen der erhaltenen Kurven stimmt mit den Folgerungen aus der Theorie des hydraulischen Gitters überein.

5) Seinem Bau nach ist der Hodograph des Gitters einfacher als die topographische Karte der Grösse η mit Q, n oder N, n Kurven; deshalb können wir hoffen, dass ersterer uns eine wissenschaftliche Methode für die Untersuchung der letzteren (also der Karte) bietet.

Institut für Wasserkraftmaschinen.
Moskau.

Eingegangen
d. 23. III. 1935.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Н. ГУСЕВ и М. Б. НЕЙМАН

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПЕНТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 IV 1935)

Скорость горения воздушных и кислородных смесей водорода окиси углерода, метана и других углеводородов в зависимости от концентрации изучалась рядом исследователей [1]. В большинстве работ было найдено, что максимальная скорость горения отвечает смеси, близкой с стехиометрической.

Обычно наблюдается сдвиг максимума на 10—15% по отношению к топливу в сторону более богатых смесей. Этот сдвиг Пай и Гуднаф объяснили наличием диссоциации продуктов сгорания — H_2O и CO_2, имеющей место при высоких температурах [2, 3].

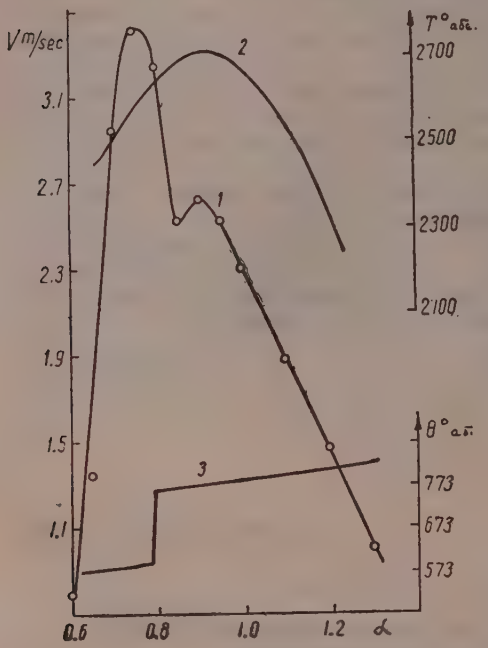
Согласно Паю максимальная температура сгорания также отвечает не стехиометрической смеси (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$), а несколько обогащенной смеси ($\alpha = 0.9$).

Этим обстоятельством объясняется хорошо известный в технике факт, что двигатель внутреннего сгорания развивает максимальную мощность как раз при $\alpha = 0.85$—0.9.

Тепловая теория распространения горения в газовых смесях была разработана Лешателье (4), который вывел формулу

$$v = \frac{\varkappa}{c} \cdot \frac{T-\theta}{\theta-t} \cdot f(T).$$

Здесь v — скорость распространения пламени, $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, c — теплоемкость газовой смеси, T — температура фронта пламени, θ — температура самовоспламенения, t — начальная температура газовой смеси, а функция $f(T)$ неизвестного вида введена для учета изменения теплопроводности и теплоемкости с температурой.



Против формулы Лешателье был выдвинут ряд существенных возражений, и ее до сих пор не удалось подвергнуть количественной проверке. Однако ее можно в ряде случаев применять для качественного объяснения влияния различных факторов на скорость горения.

Если в первом приближении принять, что $\frac{\varkappa}{c} f(T)$ и θ мало изменяются при изменении состава смеси, то скорость горения должна изменяться приблизительно так же, как температура фронта T. Изменение температуры фронта в зависимости от α для воздушно-пентановых смесей показывает кривая 2 на фигуре, полученная нами экспериментально. Ясно, что максимум скорости горения должен иметь место для смеси с $\alpha = 0.9$.

Однако работы Тоуненда с сотрудниками (5, 6, 7, 8) и Дикстра и Эдгара (9), а также опыты, поставленные в нашей лаборатории (10, 11), показали, что при воспламенении смесей углеводородов с воздухом и кислородом имеют место критические явления. В частности температура самовоспламенения при постоянном давлении резко снижается на 150—200° С при переходе через критическую концентрацию.

Так, согласно Тоуненду, для воздушных смесей пентана при $p = 1.5$ атм. температура самовоспламенения θ следующим образом зависит от концентрации:

$\alpha =$	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.3
θ° С =	300	303	312	488	492	500	510	515	520	528

Кривая $\theta = \varphi(\alpha)$ для $p = 1.6$ атм., полученная интерполяцией из данных Тоуненда, приведена на фигуре (кривая 3). На этой граничной кривой взрывы происходят с задержкой порядка 10 сек. Естественно предполо-

жить, что при некотором определенном повышении давления и температуры периоды индукции сокращаются согласно формуле

$$p^n e^{-\frac{1}{T}} \tau = \text{const},$$

найденной Нейманом и Егоровым [12], причем общий характер кривой

$$\theta_1 = \varphi(\alpha)$$

остается прежним. При некотором критическом значении α мы имеем резкое уменьшение температуры θ_1.

Разумеется различным начальным давлениям будут отвечать различные критические значения α. Из кривых, приводимых Тоунендом, можно заключить, что при повышении давления критическое α будет увеличиваться, а при понижении—уменьшаться.

Если при некотором начальном давлении критическое значение α равно 0.7—0.8, мы можем предположить на кривой $v = F(\alpha)$ существование в этом месте резко выраженного максимума.

Таким образом, исходя из этих качественных соображений, следует предполагать, что кривая $v = F(\alpha)$ можем иметь два максимума при

$$\alpha = 0.9 \text{ и } \alpha = 0.6—0.8.$$

Экспериментальная часть

Средняя скорость распространения пламени в смесях пентана с воздухом изучалась в цилиндрической бомбе. Зажигание смеси производилось электрической искрой. Искровой промежуток был помещен в центре верхнего днища бомбы. Кривая нарастания давления при взрыве при помощи оптического индикатора записывалась на светочувствительной бумаге, укрепленной на вращающемся барабане. Время от проскакивания искры до момента достижения максимума давления в бомбе принималось за время распространения пламени от искрового промежутка до наиболее удаленного от искры места бомбы. Фронт пламени в бомбе распространяется, как известно, с переменной скоростью [13].

Мы вычисляем среднюю скорость горения

$$\overline{v} = \frac{l}{\tau}.$$

Здесь l — расстояние от искры до наиболее удаленной точки бомбы τ — время горения до максимума давления. Результаты, полученные нами для пентано-воздушных смесей при $p_0 = 7$ атм. и $t = 175°$ С, приведены на кривой 1.

Эта кривая показывает, что существование двух максимумов скорости распространения пламени имеет место в действительности.

Был произведен также ряд опытов с воздушными смесями других углеводородов, причем во всех случаях получились два ясно выраженных максимума скорости.

Интересно отметить, что такое же явление более 10 лет тому назад наблюдал при опытах с бензиновым мотором Чудаков [14]. Он экспери-

ментировал с эфирно-бензиновыми смесями и нашел 2 максимума скорости при $\alpha = 0.85$ и $\alpha = 0.7$.

В опытах с чистым бензином обнаружить существование двух максимумов Чудакову не удалось. Это, как нам кажется, объясняется тем, что опыты Чудакова производились в неподходящей области начальных давлений.

Предварительные опыты в бомбе показали, что явление двух максимумов существует лишь в сравнительно узком интервале давлений и исчезает как при повышении, так и при понижении давления.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Е. А. Андрееву, разработавшему методику и построившему установку, которой мы воспользовались для данной работы.

Институт химической физики.
Лаборатория окисления углеводородов.
Ленинград.

Поступило
4 IV 1935.

CHEMICAL PHYSICS

THE RATE OF COMBUSTION OF PENTANE MIXTURES

By N. N. GUSEV and M. B. NEUMANN

(*Communicated by N. N. Semionov, Member of the Academy, 4. IV. 1935*)

The rates of combustion of air and oxygen mixtures of hydrogen carbon monoxide, methane and other hydrocarbons as a function of concentration have been investigated by a number of authors [1]. In the majority of cases it was found that the mixture which gave the most rapid combustion rate corresponded closely to a stoichiometric mixture.

As a rule the maximum is displaced about 10—15% towards richer mixtures. Pye and Goodenough attributed this displacement to the dissociation of the combustion products, H_2O and CO_2, which occurs at high temperatures [2, 3].

According to Pye the maximum combustion temperature also corresponds not to a stoichiometric (coefficient of surplus air $\alpha = 1$), but to a somewhat richer mixture ($\alpha = 0.9$).

This explains the well-known fact that the maximum power in an internal combustion engine is obtained with just such a mixture,

$$\alpha = 0.85—0.9.$$

The thermal theory of flame propagation was developed by Le Chatelier [4], who gave the following formula:

$$v = \frac{\varkappa}{c} \cdot \frac{T-\theta}{\theta - t} f(T),$$

where v is the speed of flame propagation, $\varkappa$ is the thermal conductivity, c is the specific heat of the gas mixture, T is the temperature in the front of the flame, θ is the temperature of self-combustion, t is the initial temperature of the mixture, and $f(T)$ is a function of unknown form introduced to take into account the change of conductivity and specific heat with temperature.

A number of real objections have been raised against the formula of Le Chatelier, and up to the present it has not been possible to submit it to a quantitative proof. However, it may be used in a number of cases to give a qualitative explanation of the effect of various factors on the speed of combustion.

If we assume, as a first approximation, that $\frac{\varkappa}{c} f(T)$ and θ vary but slightly with changes in the composition of the mixture, then the speed of combustion should vary approximately in the same way as the temperature of the front T. The variation of T as a function of α for pentane-air mixtures is shown in curve 2 (p. 378), according to our experimental data. Clearly the maximum speed of combustion should occur with a mixture defined by $\alpha = 0.9$.

However, Townend and his collaborators [5, 6, 7, 8], Dykstra and Edgar [9], as well as experiments conducted in our laboratory [10, 11], have shown the existence of critical phenomena in the combustion of mixtures of hydrocarbons and air or oxygen. In particular the temperature of auto-combustion at constant pressure falls sharply by 150—200° C on passing through a critical concentration.

Thus, according to Townend, the temperature of auto-combustion in pentane-air mixtures at a pressure of 1.5 atm. varies with the concentration in the following way:

α	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.3
θ° C	300	303	312	488	492	500	510	515	520	528

The curve of $\theta = \varphi(\alpha)$ at $p = 1.6$ atm. obtained by interpolation from Townend's data is given in curve 3 (p. 378).

On this limiting curve explosion occurs with a time lag of the order of 10 sec. It is natural to suppose that on raising the pressure and temperature a definite amount, the period of induction will diminish according to the formula

$$p^n e^{-\frac{1}{T}} \tau = \text{const.},$$

found by Neumann and Egorov [12], whilst the general character of the curve $\theta_1 = \varphi(\alpha)$ will remain the same. At a certain critical value of α, θ_1 suddenly decreases. It is to be expected that the critical value of α will vary with the initial pressure. From the curves given by Townend the conclusion may be drawn that the critical value of α will increase with pressure.

If the critical value of α at a certain initial pressure is 0.7—0.8, we may assume that there will be a sharply marked maximum on the curve $v = F(\alpha)$ at this point:

Thus as a result of these qualitative conceptions it is necessary to suppose that there will be two maxima on the curve $v = F(\alpha)$, one at $\alpha = 0.9$ and the other at $\alpha = 0.6$—0.8.

Experimental Part

The mean velocity of flame propagation in mixtures of pentane and oxygen was studied in a cylindrical bomb. The mixture was ignited by an electric spark. The spark gap was placed at the centre of the upper end

of the bomb. The increase of pressure during explosion was registered by means of an optical indicator on sensitive paper attached to a rotating drum. The time detween sparking and the attainment of the maximum pressure was taken as the time required for the flame to travel from the spark gap to the place in the bomb situated at the greatest distance from the spark. The flame front in the bomb travels, as already known, with a variable velocity([13]).

The mean velocity was calculated from

$$\bar{v} = \frac{l}{\tau},$$

where l is the distance from the spark to the furthest removed spot in the bomb, and τ is the time of combustion up to the maximum pressure. Our results with pentane-air mixtures at $p_0 = 7$ atm. and $t = 175°$ C are given in curve 1 (p. 378). The curve shows that there are two maxima in the speed of propagation.

A number of experiments with air mixtures of other hydrocarbons were also made, and in each case two clearly defined velocity maxima were found.

It is of interest to note that Chudakov([14]) found the same phenomenon more than 10 years ago when experimenting with a petrol engine. Using ether-benzine mixtures, he obtained two maxima in the speed at $\alpha = 0.85$ and $\alpha = 0.7$, whilst with benzine alone, only one was obtained. It seems to us that this can be explained by the fact that Chudakov's experiments were carried out in an unsuitable region of initial pressures.

The preliminary experiments in the bomb showed that the two maxima could only be obtained in a comparatively narrow range of pressure and that the phenomena disappeared on either side of this range.

The authors take pleasure in expressing their gratitude to E. A. Andrejev, whose method and apparatus was used in the present work.

Institute of Chemical Physics,
Laboratory of Hydrocarbon Oxidation.
Leningrad.

Received
4. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Bone and Townend. Flame and Combustion in Gases, London, 1927. [2] Empire Fuels Committee Report. Proc. Inst. Aut. Eng., 18, p. 1, 1923. [3] Goodenough and Felbeck. Univ. of Illinois Bull., № 139, 1923. [4] Mallard et Le Chatelier, Ann. des Mines, 8, 274, 1883. [5] Townend and Mandlekar, Proc. Roy. Soc., **141**, 484, 1933. [6] Townend and Mandlekar, Proc. Roy. Soc., **143**, 168, 1933. [7] Townend and Cohen, J. Soc. Chem. Ind., **53**, 267, 1934. [8] Townend, Mandlekar and Cohen, Proc. Roy. Soc., **146**, 113, 1934. [9] Dykstra and Edgar, Ing. Eng. Chem., **26**, 509, 1934. [10] Neumann and Estrovich, Nature, **133**, 105, 1934. [11] Neumann and Aivazov, Nature, 1935. [12] Neumann u. Egorov, Phys. ZS. d. Sovyetunion, **1**, 700, 1932. [13] Соколик. Горение и детонация в газах, ГТТИ, 1934. Sokolik. Combustion and Detonation in Gases (Russian), 1934. [14] Чудаков, Вестник инженеров, стр. 20, янв. (март) 1922. Chudakov, Proc. Eng. Soc. (Russian), p. 20, Jan. (March) 1922.

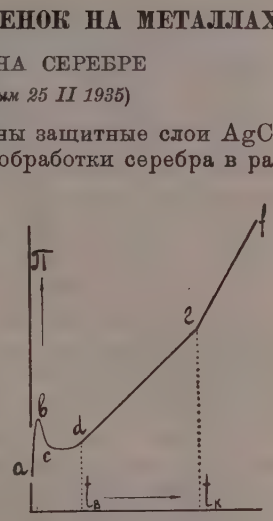
Л. Ю. КУРТЦ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ

I. ЗАЩИТНЫЕ СЛОИ AgCl И AgBr НА СЕРЕБРЕ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 25 II 1935*)

Объектом настоящего исследования избраны защитные слои AgCl и AgBr на серебре, полученные путем анодной обработки серебра в растворах KCl и KBr. Слои, полученные таким образом, могут достигать значительной толщины (1) и обладают высоким сопротивлением (2), но по причине значительной пористости, их защитные свойства начинают проявляться только при относительно большой толщине. Благодаря последнему обстоятельству и вследствие хорошей устойчивости потенциалов Ag|AgCl, KCl- и Ag|AgBr, KBr-электродов, избранные объекты оказались удобными для изучения кинетики процесса защиты металлической поверхности.



Изменение во времени потенциала Ag-анода в 0.1 *N* растворах KX при $i = \text{const}$ (схематическая кривая; область кривой $a-d$ увеличена).

Polarisationskurve der Ag-Anode in 0.1 *N* KX-Lösungen bei $i = \text{const}$ (schematische Kurve; das Kurvengebiet $a-d$ ist vergrössert).

Экспериментальный метод состоял в измерении потенциала Ag-анода во время электролиза 0.1 *N* растворов KCl и KBr. Катодом была Pt-проволочка, анодом — сечение 2 мм Ag-проволоки. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод. Изменение потенциала анода можно было отнести за счет возрастающего падения напряжения на защитном слое AgX, образующемся на аноде.

Сила тока, от момента включения и до конца опыта, оставалась строго постоянной, так как ячейка включалась в анодную цепь электронной лампы, через которую течет ток насыщения. Заданная сила тока анодной цепи предварительно устанавливалась на дополнительном сопротивлении изменением накала лампы.

Все опыты проведены при температуре 20° С. Дополнительно проведен ряд микроскопических наблюдений.

Кривая поляризации Ag-анода. С включением тока, в прианодном слое электролита образуется раствор галоидного серебра. Возникновению первых зародышей твердого AgX на электроде соответствует некоторое перенапряжение,* исчезающее с их появлением (см. фигуру).

Пройдя максимум, потенциал анода нарастает вначале едва заметно, затем все сильнее (участок *cd*), что соответствует образованию на аноде островков AgX, постепенно смыкающихся в сплошную пленку. С момента t_B потенциал анода увеличивается линейно со временем. С этого момента пленка растет в толщину.** Наконец, ко времени t_K*** кривая поляризации дает резкий излом. Дальнейший ход кривой вновь прямолинейный.

* Ближе этот вопрос изучен А. Г. Самарцевым (работа не опубликована).

** Аналогичный механизм образования многих других анодных пленок дает В. И. Мюллер (3).

*** См. табл. 2; там же приведены толщины слоя δ_K, соответствующие времени t_K.

Таким образом можно говорить о двух стадиях роста пленки в толщину, соответствующих двум прямолинейным участкам кривой — *de* и *ef*.

Описанная схематическая кривая поляризации Ag-анода прекрасно подтверждается экспериментом.

Толщина сплошного покрытия δ_B. Отдельные островки AgX на аноде разрастаются в стороны до сплошного покрытия, наступающего к моменту t_B; это подтвердили микроскопические наблюдения. Толщина постепенно смыкающихся островков к этому моменту равна δ_B. Она была вычислена из значений t_B (см. табл. 1), найденных по кривым поляризации. Для AgBr-пленок значения δ_B (3.1—0.9 μ) выше, чем для AgCl-пленок (1.0—0.2 μ), но в обоих случаях эта величина с повышением плотности тока падает, вначале быстро, затем медленно.

Таблица 1 — Tabelle 1

Данные о AgCl и AgBr-пленках в 1-й стадии их роста

(Средние значения результатов нескольких опытов для каждой плотности тока: t_B — время сплошного покрытия, δ_B — толщина этого покрытия, $\Delta\pi$ — изменение потенциала анода за 10 мин., $\varkappa$ — удельная электропроводность пленки)

Angaben über AgCl-und AgBr-Schichten im ersten Wachstumsstadium

(Die Durchnittswerte der Ergebnisse mehrerer Experimente für jede Stromdichte: t_B — Zeit der vollständigen Überdeckung, δ_B — Dicke dieser Überdeckung, $\Delta\pi$ — Veränderung des Anodenpotentials im Laufe von 10 Min., $\varkappa$ — spezifische elektrische Leitfahigkeit der Schicht)

AgCl-пленка на Ag-аноде в 0.1 *N* KCl AgCl-Schicht an einer Ag-Anode in 0.1 *N* KCl					AgBr-пленка на Ag-аноде в 0.1 *N* KBr AgBr-Schicht an einer Ag-Anode in 0.1 *N* KBr				
Плотность тока mAcm^{-2} Stromdichte	t_B Min.	δ_B μ	$\Delta\pi$ mV	$\varkappa \cdot 10^5$ Ω^{-1} cm^{-1}	Плотность тока mAcm^{-2} Stromdichte	t_B Min.	δ_B μ	$\Delta\pi$ mV	$\varkappa \cdot 10^5$ Ω^{-1} cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.05	125	1.01	0.14	0.29	0.12	140	3.12	0.3	0.9
0.07	46	0.56	0.40	0.23	0.20	72	2.64	0.8	0.9
0.10	32	0.49	0.55	0.27	0.25	52	2.41	1.6	0.7
0.12	22	0.44	0.76	0.30	0.37	20	1.37	2.6	1.0
0.25	11	0.43	2.4	0.43	0.49	15	1.33	4	1.1
0.49	4.3	0.34	6.3	0.62	0.73	10	1.18	7	1.4
0.73	2.1	0 25	11.3	0.76	0.96	6	1.08	12	1.5
1.43	1.0	0.23	35.7	0.91	1.55	3.6	1.05	26	1.7
1.78	0.7	0.20	46.3	1.08	1.90	2.5	1.00	42	1.7
2.30	—	—	72.5	1.14	2.30	2.0	0.91	49	2.0

Можно заключить, что при малых плотностях тока образуется слой крупнокристаллистической структуры, при больших — мелкокристаллической. Это также подтверждается микроскопическими наблюдениями.

Электропроводность AgX-пленок ($\varkappa$). Из приведенных в табл. 1 изменений потенциала анода $\Delta\pi$ при различных плотностях тока вычислена удельная электропроводность AgX-пленок в первой стадии их роста (см. табл. 1). Значения $\varkappa$ для AgBr-пленок ($0.9—2.0 \times \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$) несколько выше, чем для AgCl-пленок ($0.23—1.14 \times \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$), но в обоих случаях они с увеличением плотности тока заметно растут.

В табл. 2 приведены те же данные, относящиеся ко второй стадии роста AgX-пленок. Здесь $\varkappa_{II}$, для AgBr-пленок ($0.7—1.1 \times 10^{-5}$) опять несколько выше, чем для AgCl-пленок ($0.33—0.47 \times 10^{-5}$), но с повышением плотности тока $\varkappa_{II}$ изменяется уже мало. В этом характерная особенность второй стадии роста AgX-пленок. Уменьшение электропроводности пленок AgX во второй стадии, повидимому, связано с изменением их структуры, но ближе этот вопрос экспериментально не разработан.

Таблица 2 — Tabelle 2

Данные о AgCl- и AgBr-пленках во 2-й стадии их роста

(Средние значения нескольких опытов для каждой плотности тока: t_k — время перехода пленки во 2-ю стадию ее роста, δ_k — толщина пленки к моменту этого перехода, $\Delta\pi$ — изменение потенциала анода за 10 мин., $\varkappa_{II}$ — удельная электропроводность пленки)

Angaben über AgCl- und AgBr-Schichten im 2-ten Wachstumsstadium

(Durchschnittswerte mehrerer Experimente für jede Stromdichte: t_k — Zeit des Übergangs der Schicht ins 2-te Wachstumsstadium, δ_k — Schichtdicke zum Moment des Überganges, $\Delta\pi$ — Veränderung des Anodenpotentials im Laufe von 10 Minuten, $\varkappa_{II}$ — spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schicht)

AgCl-пленка на Ag-аноде в 0.1 *N* KCl AgCl-Schicht an der Ag-Anode in 0.1 *N* KCl					AgBr-пленка на Ag-аноде в 0.1 *N* KBr AgBr-Schicht an der Ag-Anode in 0.1 *N* KBr				
Плотность тока mAcm^{-2} Stromdichte	t_k Min.	δ_k μ	$\Delta\pi$ mV	$\varkappa \cdot 10^5$ Ω^{-1} cm^{-1}	Плотность тока mAcm^{-2} Stromdichte	t_k Min.	δ_k μ	$\Delta\pi$ mV	$\varkappa \cdot 10^5$ Ω^{-1} cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.73	122	14.3	24	0.33	0.37	480	33	3.8	0.7
1.43	43	9.8	84	0.38	0.73	170	23	12	0.8
1.78	27	7.9	130	0.39	0.96	118	21	22	0.8
2.30	21	7.7	175	0.47	1.90	69	24	75	0.9
					2.30	52	22	90	1.1

Абсолютное значение $\varkappa$ изученных защитных слоев в несколько сот раз больше $\varkappa$ монокристаллов AgX. Монокристалл AgBr имеет $\varkappa_{20°} = 3 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\,\text{см}^{-1}$ (4), тогда как для AgBr-пленки $\varkappa_{20°}$ лежит между 0.7 и $2.0 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\,\text{см}^{-1}$. Это сравнение указывает на несомненную пористость анодных пленок AgX.

Опыты, проделанные с концентрациями KCl и KBr значительно отличающимися от 0.1 *N*, показали некоторые усложнения в ходе кривых поляризации Ag-анода.

Микроскопические измерения. Для этих опытов был изготовлен специальный проволочный анод. Под микроскопом с помощью окулярмикрометра измерялось увеличение его диаметра (0.43 мм) при электролизе растворов KX.

Из найденного Δd вычислялась фактическая толщина слоя δ_x. Результаты двух таких опытов с 0.1 *N* KBr даны в табл. 3, где на ряду с экспериментальной величиной δ_x приведены вычисленные по закону Фарадея толщины слоя, имеющего удельный вес, равный удельному весу AgBr.

Таблица 3 — Tabelle 3

Сравнение экспериментально найденной толщины защитного слоя AgBr с вычисленной по закону Фарадея, в предположении компактного покрытия (в μ)

Vergleich der experimentell gefundenen Schichtendicke des AgBr mit der nach dem Gesetz von Faraday unter Annahme einer kompakten Überdeckung berechneten (in μ)

$\delta_{berechnet}$	δ_s $i = 0.52\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$	δ_s $i = 2.22\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$
16	18	20
32	36	40
48	53	59
64	72	80

Фактическая толщина δ_s при плотности тока $2.22\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$ значительно больше вычисленной; при $0.52\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$ эта разница заметно меньше. Величина пористости $\frac{V-v}{V}100$ (V — измеренный объем пленки, v — вычисленный) возрастает с увеличением плотности тока. Для AgCl-пленок она лежит между 5 и 20%. Пористость AgBr-пленок несколько больше. Этот вывод вполне согласуется с результатами изучения зависимости $\varkappa$ от плотности тока.

Выводы

1. При электролизе 0.1 N растворов KCl и KBr Ag-анод покрывается островками кристаллического AgX, которые распространяются в стороны, смыкаясь при толщине δ_B в сплошную пленку. Меньшим плотностям тока соответствуют бо́льшие толщины δ_B.

2. В дальнейшем пленка AgX растет в толщину. Экспериментально были промерены — электропроводность и степень пористости этих пленок. Оказалось, что $\varkappa$ пленок AgX в несколько сот раз больше $\varkappa$ монокристаллов тех же солей. Степень пористости и $\varkappa$ слоя растут с плотностью тока.

3. С некоторого момента t_k кривая поляризации Ag-анода дает излом, оставаясь в дальнейшем ходе прямолинейной. Природа этого излома в настоящей работе ближе не изучалась.

Работа выполнена в химсекторе Государственного оптического института (Ленинград).

В заключение считаю своим приятным долгом принести глубокую благодарность А. Г. Самарцеву за предложение настоящей темы и исключительно ценное и внимательное руководство, а также акад. И. В. Гребенщикову за непрестанное содействие и постоянный интерес к настоящей работе.

Химическая ассоциация Академии Наук СССР.
Институт общей и неорганической химии.

Поступило
25 II 1935.

PHYSIKALISCHE CHEMIE

KINETIK DER ANODENSCHICHTENBILDUNG AUF METALLEN

Von L. J. KURTZ

I. DECKSCHICHTEN VON AgCl UND AgBr AUF SILBER

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 25. II. 1935*)

Als Objekt der vorliegenden Untersuchung dienten Deckschichten des AgCl und AgBr auf Silber, die man mittels einer Anodenbearbeitung des Silbers in KCl und KBr-Lösungen erhalten hatte. Die so erhaltenen Schichten erreichen eine bedeutende Dicke (1) und besitzen eine hohe Widerstandsfähigkeit, aber infolge ihrer grossen Porigkeit treten ihre Schutzeigenschaften nur bei einer verhältnismässig grossen Dicke zutage. Dank diesem Umstande und infolge der guten Stabilität der Potentiale der Ag|AgCl, KCl- und Ag|AgBr, KBr-Elektroden, haben sich die gewählten Objekte als geeignet zur Erforschung der Kinetik der Bedeckung der Metalloberflächen erwiesen.

Die experimentelle Methode bestand in der Messung des Potentials der Ag-Anode während der Elektrolyse von 0.1 *N* Lösungen von KCl und KBr. Als Kathode diente ein Pt-Drähtchen, als Anode der Querschnitt eines 2 mm Ag-Drahtes. Als Normalelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Die Änderung des Anodenpotentials konnte auf die steigende Abnahme der Spannung an der sich auf der Anode bildenden AgX Deckschicht zurükgeführt werden.

Die Stromstärke, vom Moment der Einschaltung und bis zum Ende des Experimentes, blieb streng konstant, da die Zelle in den Anodenstromkreis der Elektronenlampe, durch den der Sättigungsstrom fliesst, eingeschaltet wurde.

Die aufgegebene Stromstärke des Anodenstromkreises wurde vorher an einem Nebenwiderstand durch Veränderung des Lampengluhens festgestellt. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von 20° C ausgeführt. Ergänzend ist eine Reihe von mikroskopischen Beobachtungen angestellt worden.

Die Polarisationskurve der Ag-Anode. Nach Einschaltung des Stromes bildet sich in der der Anode anliegenden Schicht des Elektrolyts eine Halogensilberlösung. Der Bildung der ersten Keime des festen AgX an der Elektrode entspricht eine gewisse Überspannung*, die mit dem Auftreten der Keime verschwindet (s. Abbildung, S.383).

Nach dem Überschreiten des Maximums beginnt das Anodenpotential anzuwachsen, zuerst kaum bemerkbar, dann immer stärker (das Gebiet *cd*), was der Bildung von Inselchen des AgX an der Anode entspricht. Diese Inselchen schliessen sich allmählich zu einer vollständigen Schicht zusammen. Vom Moment t_B an steigt das Anodenpotential linear mit der Zeit. Von diesem Moment an wächst die Salzschicht in die Dicke.** Endlich, ergibt die Polarisationskurve zur Zeit t_k*** eine scharfe Knickung. Der spätere Verlauf der Kurve ist wieder geradlinig.

* Diese Frage hat am eingehendsten A. G. Samarcev untersucht. (Die Arbeit ist nicht veröffentlicht.)

** Einen ähnlichen Mechanismus der Bildung vieler anderen Anodenschichten zeigt W. J. Müller (3).

*** Sieh Tabelle 2 (S. 384). Dort sind auch die Schichtendicken δ_k, die der Zeit t_k entsprechen, angegeben.

Somit kann man von zwei Wachstumsstadien der Salzschicht in die Dicke sprechen, die den beiden geradlinigen Gebieten der Kurve *de* und *ef* entsprechen. Die beschriebene schematische Polarisationskurve der Ag-Anode wird durch das Experiment ausgezeichnet bestätigt.

Die Dicke der vollständigen Überdeckung δ_B. Die einzelnen Inselchen des AgX an der Anode breiten sich bis zur vollständigen Überdeckung aus, die zum Moment t_B eintritt; dieses ist durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt worden. Zum Moment t_B ist die Dicke der sich allmählich zusammenschliessenden Inselchen gleich δ_B. Sie ist aus den Werten von t_B (s. Tabelle 1 S. 384), die man nach den Polarisationskurven gefunden hatte, berechnet worden. Für die AgBr-Schichten sind die Werte δ_B (3.1—0.9 μ) grösser als für die AgCl-Schichten (1.0—0.2 μ), aber in beiden Fällen sinkt diese Grösse mit dem Steigen der Stromdichte erst rasch, dann langsam.

Daraus kann man schliessen, dass sich bei geringer Stromdichte eine Schicht von grobkristallinischer Struktur bildet, bei grösserer Stromdichte — von feinkristallinischer Struktur. Dieses wird auch durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt.

Die elektrische Leitfähigkeit der AgX-Schichten ($\varkappa$). Aus den in Tabelle 1 angeführten Anderungen des Anodenpotentials $\Delta\pi$ bei verschiedener Stromdichte ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit der AgX-Schichten im ersten Stadium ihres Wachstums (s. Tabelle 1) berechnet worden. Die Werte von $\varkappa$ für die AgBr-Schichten ($0.9—2.0 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) sind etwas höher als für die AgCl-Schichten ($0.23—1.14 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$), aber in beiden Fällen steigen sie merklich mit der Zunahme der Stromdichte.

In der Tabelle 2 sind dieselben Angaben, die sich aber auf das zweite Wachstumsstadium der AgX-Schichten beziehen, veranschaulicht. Auch hier ist $\varkappa_{//}$ für die AgBr-Schichten ($0.7—1.1 \times 10^{-5}$) etwas höher als für AgCl-Schichten ($0.33—0.47 \times 10^{-5}$), aber bei der Zunahme der Stromdichte verändert sich $\varkappa_{//}$ nur unbedeutend. Darin besteht die charakteristische Eigentümlichkeit des zweiten Wachstumsstadiums der AgX-Schichten. Die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der AgX-Schichten im zweiten Stadium hängt wahrscheinlich mit einer Veränderung ihrer Struktur zusammen, aber diese Frage ist experimentell nicht genauer bearbeitet worden.

Der absolute Wert der $\varkappa$ der untersuchten Deckschichten ist mehrere hundert mal grösser als die $\varkappa$ der Einkristalle des AgX. Der Einkristall des AgBr hat eine $\varkappa_{20°} = 3 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (4), während für die AgBr-Schicht $\varkappa_{20°}$ zwischen 0.7 und $2.0 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ liegt. Dieser Vergleich weist auf die keinem Zweifel unterliegende Porigkeit der Anodenschichten des AgX hin.

Experimente, die mit bedeutend von 0.1 *N* abweichenden Konzentrationen von KCl und KBr vorgenommenen waren, haben einige Komplikationen im Lauf der Polarisationskurven der Ag-Anode gezeigt.

Mikroskopische Messungen. Für diese Experimente wurde eine spezielle Drahtanode fertiggestellt. Unter dem Mikroskop wurde mit Hilfe eines Okularmikrometers die Zunahme seines Durchmessers (0.43 mm) bei der Elektrolyse der KX-Lösungen gemessen.

Aus dem gewonnenen Δd wurde die tatsächliche Dicke der Schicht δ_s berechnet. Die Resultate zweier solcher Experimente mit 0.1*N* KBr sind

in der Tabelle 3 veranschaulicht (S. 386). Hier werden neben der experimentellen Grösse der δ_s die nach dem Gesetz von Faraday berechneten Dicken der Schicht von spezifischem Gewicht gleich dem des AgBr angeführt.

Die tatsächliche Dicke δ_s bei einer Stromdichte von $22.2\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$ ist bedeutend grösser als die berechnete; bei einer Stromdichte von $0.52\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$ ist dieser Unterschied merklich geringer. Die Porigkeit $\frac{V-v}{V}100$ (V — ist der gemessene Umfang der Schicht, v — der berechnete Umfang) nimmt bei der wachsenden Stromdichte zu. Für die AgCl-Schichten liegt sie zwischen 5% und 20%. Die Porigkeit der AgBr-Filme ist etwas stärker. Diese Schlussfolgerung stimmt durchaus mit den Ergebnissen der Untersuchung der Abhängigkeit von $\varkappa$ von der Stromdichte überein.

Schlussfolgerungen

1. Bei der Elektrolyse von 0.1 N Lösungen von KCl und KBr wird die Ag-Anode mit Inselchen des kristallinischen AgX bedeckt. Diese Inselchen verbreiten sich nach allen Seiten hin und schliessen sich bei einer Dicke δ_B zu einer ununterbrochenen Schicht zusammen. Der geringeren Stromdichte entspricht eine grössere Dicke δ_B.

2. Weiterhin vergrössert sich die Dicke der AgX-Schicht. Die elektrische Leitfähigkeit und Porigkeit dieser Schichten wurden experimentell gemessen. Dabei hat sich erwiesen, dass die $\varkappa$ der AgX-Schichten mehrere hundert mal grösser ist als die $\varkappa$ der Einkristalle dieser Salze. Der Grad der Porigkeit und die elektrische Leitfähigkeit der Schicht nehmen mit der Stromdichte zu.

3. Für einen gewissen Zeitpunkt t_k zeigt die Polarisationskurve der Ag-Anode eine Knickung, bleibt aber im weiteren Lauf geradlinig. Die Natur dieser Knickung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht genauer untersucht.

Die ganze Arbeit ist in der chemischen Abteilung des Optischen Instituts in Leningrad ausgeführt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen tiefen Dank A. G. Samarcev für den Vorschlag des vorliegenden Themas und für seine ausnehmend wertvolle und aufmerksame Leitung, sowie dem Mitglied der Akademie I. V. Grebenščikov für seinen unablässigen Beistand und sein ständiges Interesse für meine Arbeit auszusprechen.

Institut der allgemeinen und anorganischen Chemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Eingegangen
d. 25. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] F. Foerster. Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig, 1922, S. 441. [2] Э. С. Хеджес. Защитные пленки на металлах. Металлургиздат, 1934 г., стр. 83 и 92. E. S. Hedges. Protective Films on Metals, London, 1932. [3] W. J. Müller. Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Berlin, 1933. [4] W. Lehfeldt, ZS. f. Phys., 85, 721, 1933.

ХИМИЯ

Академик Н. Я. ДЕМЬЯНОВ и Н. И. ПУТОХИН

О ДЕЙСТВИИ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ НА ТРИПТОФАН

Биологическое значение триптофана хорошо известно; триптофан является обычным продуктом гидролиза белка; ему принадлежит важная роль при синтезе белка животным организмом, при недостатке его в пище наступают болезненные явления, так как триптофан не может быть заменен другими аминокислотами. Триптофан легко подвергается разнообразным превращениям как в природных, так и в лабораторных условиях. Так, при реакции декарбоксилирования легко образуется индол-этиламин, встречающийся в некоторых высших растениях и грибах; процесс дезаминирования дает продукт, обычно получающийся при разложении белков, — скатол-уксусную кислоту; наконец, процессы окисления легко приводят через отщепление CO_2 и NH_3 к скатолу. Интересны и другие весьма важные в биологическом отношении превращения триптофана, связанные с глубокою изомеризациею индольного кольца; так Эллингер (1) установил, что триптофан в организме животных легко превращается в кинуреновую кислоту, т. е. в γ-оксихинолинкарбоновую. Весьма возможно, что подобной изомеризации триптофан подвергается и в растительных организмах, что объясняет, быть может, синтез хинолинового кольца в растении. Известны, наконец, переходы триптофана в индол-молочную кислоту под влиянием микроорганизмов (*Proteus bakterie*) (2) и плесневых грибков (*Oidium lactis*) (3), а также в индол-этилалкоголь под влиянием дрожжей (4). Аналогичных случаев в литературе известно много, перечислять их не будем. Легкая изменчивость триптофана, ярко выраженная реактивная его способность и крупная его роль в биологических явлениях заставила нас остановиться на некоторых из его превращений.

Основная задача нашей работы заключалась в изучении реакции взаимодействия азотистой кислоты с триптофаном, т. е. той реакции на первичные амины, которая в большинстве случаев приводит к изомеризации карбо- и гетеро-циклических соединений с изменением величины цикла (реакция Н. Я. Демьянова).

Как хорошо известно, изомеризация с изменением величины цикла наиболее легко протекает тогда, когда аминная группа стоит при углеродном атоме, непосредственно связанном с кольцом. В триптофане же аминная группа находится при более отдаленном углеродном атоме; последнее дает нам право предполагать, что изомеризация для случая с триптофаном должна быть затруднена. Опыт подтвердил первоначальные предположения: изомеризации с увеличением цикла не наблюдалось, под влиянием азотистой кислоты аминная группа или просто замещалась на гидроксил, который в момент образования тотчас выделялся с водородом от соседнего углеродного атома в виде воды, или реакция шла с образованием диазосоединения, которое в дальнейшем теряло азот и воду; в конечном итоге в боковой цепочке образовывалась двойная связь (см. ниже схемы реакции); реакция осложнилась еще тем, что индольное кольцо под влиянием азотистой кислоты дало нитрозо-соединение (реакция весьма характерная для индольного кольца и хорошо известная в литературе).

В конечном итоге, в результате взаимодействия азотистой кислоты с триптофаном мы получили нитрозо-β-индол-акриловую кислоту. Полу-

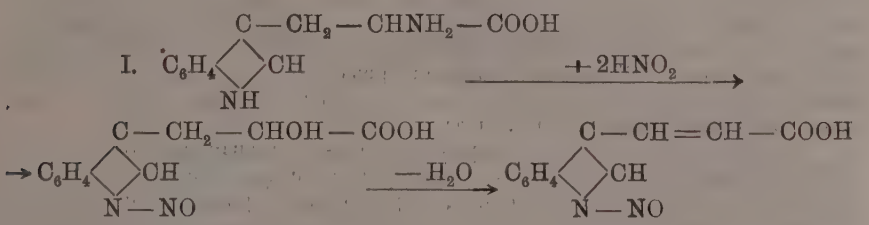
ченное соединение было идентифицировано по полному анализу и по бромиду.

Нитрозо-β-индол-акриловая кислота представляет из себя микроскопически кристаллическое вещество (тонкий порошок) кирпично-красного цвета, почти не растворимое в обычных растворителях (кроме спирта), легко разлагающееся при нагревании с водою (или со спиртом); не имеет, ясно выраженной температуры плавления (при 150° чернеет, около 205° размягчается, около 220° начинает разлагаться с выделением газа, около 230° замечается неясное плавление). Нитрозо-β-индол-акриловая кислота в спиртовом растворе теоретически (на одну двойную связь) присоединяет бром. Бромид весьма неустойчив, на воздухе легко осмоляется, вследствие чего не имеет ясно-кристаллического сложения.

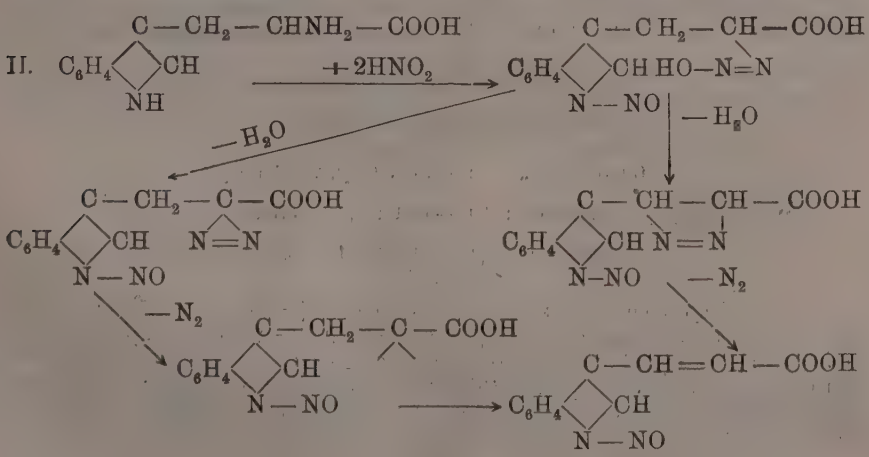
Необходимый для реакции триптофан получался одним из нас (Н. П.) путем ферментативного гидролиза казеина. Чистота триптофана проверялась температурой плавления (около 289°) и анализом на азот (теория 13.72%; найдено 13.71%).

Для реакции употреблялся водный раствор сернокислой соли триптофана, источником азотистой кислоты служил азотистокислый барий (водный раствор).*

Схемы реакции:



или



* Опыт показал, что $AgNO_2$ (обычно применяемое в реакции Н. Демьянова) в виду малой его растворимости в воде для случая триптофана употреблять нецелесообразно.

Экспериментальная часть

1. Действие азотистой кислоты на триптофан: получение нитрозо-β-индол-акриловой кислоты. 0.5 г триптофана осторожно перебалтывают в стаканчике соответствующей емкости с 4 см³ воды и с 2.452 см³ (из микропипетки) двухнормальной серной кислоты до полного растворения; к полученному прозрачному раствору быстро приливают при перемешивании точно (на серную кислоту) рассчитанное количество заранее приготовленного водного раствора азотистокислого бария в количестве 3.78 см³ [содержание: 2.9740 г $Ba(NO_2)_2$ на 50 см³ водного раствора]; минуту-другую спустя, выделившийся сернокислый барий по возможности быстро отсасывают через бумажное тесто, бумажное тесто тотчас промывают (с отсасыванием) три раза водою (порциями по 5—7 см³). Основной фильтрат и промывные воды (окрашенные в желтый цвет) оставляют спокойно стоять в прохладном месте (7—10° С) суток на три. Довольно быстро (в течение уже первых минут) фильтрат и промывные воды начинают мутиться, выделяется мелкий желтый осадок (цвет постепенно переходит в кирпично-красный) с одновременным выделением азота. Ускорять реакцию нагреванием не рекомендуется во избежание осмоления вещества.

Через трое-четверо суток реакция заканчивается; на дне стаканчика собирается продукт реакции в виде мелкого кирпично-красного порошка (под микроскопом чрезвычайно мелкие сферокристаллы). Вещество отсасывают, промывают два-три раза водою и сушат в вакуум-эксикаторе над серною кислотою. Выход сухого вещества — 0.285 г. Этим путем было переработано до 2.5 г триптофана.

Полученный продукт — нитрозо-β-индол-акриловая кислота — очень плохо растворяется в воде, не растворяется в бензоле, сероуглероде, эфире, четыреххлористом углероде, хорошо растворяется в спирту. Из спирта не выкристаллизовывается. Нагревание с водою и спиртом приводит к явному осмолению. Вещество не дает температуры плавления: при 150° темнеет, около 205° размягчается, около 220° разлагается с выделением газов (вспучивание), около 230° не отчетливо расплавляется.

Анализ на C, H и N

0.1005 г вещества: 10.8 см³ N (8°0, 764 мм)
0.1500 г „ : 15.9 см³ N (9°0, 765 мм)
0.1407 г „ : 0.3160 г CO_2; 0.0501 г H_2O

$C_{11}H_8O_3N_2$. Вычислено: % C — 61.11; % H — 3.70; % N — 12.96

Найдено: % C — 61.25; % H — 3.95; % N — 12.98 и 12.77

2. Действие брома на нитрозо-β-индол-акриловую кислоту: получение нитрозо-β-индол-дибромпропионовой кислоты. 0.2 г нитрозо-β-индол-акриловой кислоты растворяют при очень легком нагревании в 6 см³ 96% этилового спирта; к полученному раствору мало по малу при охлаждении снегом приливают теоретическое количество брома (спиртовый раствор). Брома требуется 0.1482 г.

Спиртовый раствор бромида разбавляется четырьмя объемами воды и обрабатывается эфиром. Эфирный раствор сушится Na_2SO_4; эфир осторожно отгоняется (лучше при разрежении); остаток досушивается в вакуум-эксикаторе.

Получается около 0.18 г плохо кристаллизующегося продукта, легко буреющего на воздухе. Очистить бромид не удалось из-за его неустойчивости.

Анализировался „сырой" продукт.

Анализ на бром

0.0920 г вещества: 0.0926 г AgBr

0.0800 г „ : 0.0807 г AgBr

$C_{11}H_8O_3N_2Br_2$. Вычислено: % Br — 42.56

Найдено: % Br — 42.83 и 42.90

Сельскохозяйственная академия им. Тимирязева. Москва.
Сельскохозяйственный институт. Куйбышев.

Поступило
3 IV 1935.

CHEMIE

ÜBER DIE WIRKUNG DER SALPETRIGEN SÄURE AUF TRYPTOPHAN

Von N. J. DEMJANOV, Mitglied der Akademie, und N. I. PUTOCHIN

1) Im Zusammenhange mit unseren Untersuchungen über die Isomerisation der karbo- und heterozyklischen Verbindungen, die NH_2 in der Seitenkette enthalten, wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tryptophan untersucht.

2) Bei dieser Reaktion hat sich Nitroso-β-indol-acrylsäure gebildet, welche durch vollständige Analyse und durch Analyse des entsprechenden Dibromids charakterisiert wurde.

3) Die Bildung der Nitroso-β-indol-acrylsäure beweist, dass die Reaktion mit Tryptophan ohne Ringerweiterung vor sich geht, was dadurch bedingt ist, dass die Aminogruppe in der Seitenkette bei dem Kohlenstoffatom steht, welches nicht unmittelbar mit dem Ringe verbunden ist.

Timiriazewsche landwirtschaftliche
Akademie. Moskau.
Landwirtschaftliches Institut.
Kujbyschew.

Eingegangen
d. 3. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Ber., **39**, 2515; 4338 (1906); ZS. phys. Ch., **43**, 524 (1904); 109,259 (1920). [2] Takaoki Sasaki u. Ichiro Otsuka, Bioch. ZS., **121**, 167—170; Ch. ZS., 1921 (III), 1250. [3] F. Ehrlich u. K. Jacobson, Ber., **44**, 896 (1911). [4] F. Ehrlich, Ber., **45**, 883 (1912).

ХИМИЯ

В. О. ЛУКАШЕВИЧ и М. А. ВОРОШИЛОВА

О ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ЧУГУННЫМИ СТРУЖКАМИ

(*Представлено академиком Н. Я. Демьяновым 26 III 1935*)

В этом процессе железо подвергается несомненно влажной коррозии, весьма быстро протекающей благодаря присутствию нитросоединений и промежуточных продуктов восстановления, которые деполяризуют развитие водорода и легко окисляют гидрат закиси железа.

Исходя из этих соображений и опираясь на ранее известный и добытый нами экспериментальный материал, в отличие от существующих толкований [1], мы представляем себе процесс восстановления чугунными стружками слагающимся из двух основных стадий: во-первых, превращения металлического железа в гидрат закиси и, во-вторых, закиси железа в окись.

Окисление железа и его закиси протекают в достаточной мере независимо друг от друга, в силу чего мы имеем здесь два различных восстановителя, редуцирующие нитросоединения, а также и все промежуточные продукты, каждый со своими скоростями, в зависимости от совокупности условий данной среды.

Наш основной материал в части редукции нитробензола сводится к следующему:

1. Установлено, что скорость восстановления чугунными стружками связана с микроструктурой или химическим составом взятого чугуна: в общем, чем больше в чугуне количество графитных выделений, тем „активнее“ будут получаемые стружки.

Преимущества в этом отношении находятся на стороне мягких серых чугунов, тогда как более твердые чугуны или хотя и мягкие, но бедные графитом, как например ковкий чугун, менее „активны“.

Причина этому, помимо большой хрупкости стружек из серых чугунов, заключается, вероятно, также и в меньшей химической устойчивости их, которая может быть охарактеризована количеством гальванических пар, главным образом феррит-графит и перлит-графит, образующихся в присутствии электролитов.

2. Найдено, что нитробензол восстанавливается железом в присутствии чистой воды на холоду, хотя правда скорость процесса весьма невелика.

Так, при стоянии в течение 17 суток в колбочках, наполненных азотом, 3 г чистого нитробензола, 20 $см^3$ свеже прокипяченной дестиллированной воды и 5 г тонкого порошка железа (ferrum reductum, Кальбаума) найдено было в среднем 0.29 г анилина. С повышением температуры восстановление, понятно, ускоряется.

Скорость редукции в присутствии электролитов находится в тесной зависимости от природы взятого электролита и его концентрации. Проводя восстановление при температуре кипения и применяя электролиты в концентрациях около 0.16 норм., наряду с неизменившимся нитробензолом, найдены были следующие количества анилина, в процентах теории. В случае с хлористым аммонием — 93.3%, с соляной кислотой, а также с $FeCl_2$ и $FeCl_3$ — 83.3%, с серной — 49.2% и с хлористым натром — 27.6%.

С повышением концентраций электролитов до известного предела скорость редукции увеличивается. Испытан был целый ряд электролитов в концентрациях около 0.78 норм. С хлористым аммонием получено было 95.5% анилина, с соляной кислотой — 91.3%, с сернокислым аммонием — 89.2%, с хлоридами бария — 87.3%, кальция — 81.5%, магния — 68.5%, натрия — 50.4%, с сернокислым натром — 42.4%, с бромистым калием — 41.0%, с уксуснокислым натром — около 10% и, наконец, с едким натром — всего лишь 0.7%. Промежуточные продукты редукции (2) в сколько-нибудь значительных количествах ни в одном случае обнаружены не были.

Дальнейшее резкое увеличение концентраций электролитов (концентрация около 3.15 норм.) приводит уже к понижению скоростей редукции. Так, в случае соляной кислоты найдено 85.8% анилина, с бромистым калием — 39.2%, с сернокислым натром — 33.3%. С хлористым натром в этих же условиях получено 56.1%, в то время как в случае вдвое меньшей концентрации найдено 63.8% анилина.

Во всех этих опытах восстановление проводилось при очень хорошем и однообразном перемешивании; 40 г мелких стружек и 60 см³ раствора электролита подогревалось до 95° и затем сразу вводилось 25 г нитробензола; минуты 2—3 спустя смесь закипала и перемешивалась еще 30 мин. Расхождение в количествах анилина в параллельных опытах не превышало 1—2%.

3. В соответствии с наблюдениями Бранда и Штрахе (3) над редукцией цинком и хлористым кальцием, найдено, что при восстановлении чугунными стружками в присутствии солей щелочных, а в некоторых случаях и щелочноземельных металлов, растворы электролитов дают резкую окраску с фенолфталеином или крезолфталеином. В этих случаях pH среды зависит от температуры редукции и, как правило, с повышением температуры понижается, но кроме того, вследствие невыясненных причин, pH значительно колеблется в параллельных опытах.

Приближенные определения титрованием кислотой (методика — см. выше, Бранд и Штрахе) дали следующие средние значения. Взято: 2.5 г нитробензола, 5 г чугунного порошка, 5 г Na_2SO_4 и 10 см³ воды; после 10-минутного встряхивания при 50—40° pH равно было 11.4; в тех же условиях, но при 90—70° — 11.26 и при температуре кипения — 10.86. С хлористым натром значения pH равнялись 11.2 — при 50—40° и 10.16 при температуре кипения; с хлористым кальцием при 50—40° — 10.9.

При температуре кипения в получасовой редукции с гидролизующими солями (условия см. п. 2) найдено было в растворах 0.0906 г железа в случае с хлористым барием и 0.0776 г — с хлористым аммонием. При редукции с соляной кислотой количество $FeCl_2$ в растворе убывает; по нашему мнению это обусловлено адсорбцией шламом,* который весьма трудно отмыть от Cl', что в случае редукции, например, с хлористым барием справедливо также для иона $Ba^{\cdot\cdot}$.

4. В связи с п. 3 испытано было влияние повышения pH среды на скорость редукции при восстановлении с нейтральными солями. При доведении pH приблизительно до 12 путем добавления к 60 см³ 1.54 норм. раствора хлористого натра 0.024 г едкого натра найдено было при редукции в течение 70 мин. в условиях п. 2 — 77.7% анилина. При доведении же pH до 12.5 получено в тех же остальных условиях всего лишь 3.1% анилина.

* Воль, как известно (12, 11), предполагает образование основных солей железа.

Гладкое течение процесса в присутствии нейтральных солей, причем о восстановлении с поваренной солью упоминается в работах Лайонс и Смита [4] и Брэтнюц и Пенса [5], а в особенности наши определения pH, являются вескими доводами против гипотезы Райкова [6], требующей для осуществления редукции чугунными стружками наличия гидролизующих солей металлов, для образования свободной кислоты.

Проследить влияние понижения pH труднее, так как здесь прежде всего сказывается индивидуальность добавляемого электролита; приведем следующие цифры. При редукции со смесью хлористого натра и $FeCl_2$ в условиях п. 2, причем концентрация каждого электролита равна 0.16 норм., получено было 93.4% анилина. Взяв тот и другой электролиты в концентрациях 0.78 норм., найдено было 85.1% и, наконец, если концентрация хлористого натра равна 1.54 норм., а $FeCl_2$ — 0.16 норм., получается всего лишь 64.5%, т. е. почти столько же, сколько без добавления $FeCl_2$ (63.8%).

5. Исследована была редукция нитробензола закисными солями железа и гидратом закиси железа. Концентрированный раствор $FeCl_2$, нейтральной на конго, практически не восстанавливает нитробензол [7] при температуре кипения. С раствором железного купороса в течение 40-минутного перемешивания получается около 1% анилина.

Скорость редукции гидратом закиси железа,* как оказалось, зависит от pH среды; кроме того, найдено, что некоторые ионы, как например, SO_4'', действуют замедляюще, влияя быть может на микроструктуру осадка $Fe(OH)_2$.

В параллельных опытах 10 г нитробензола встряхивалось с гидратом закиси железа в склянках в атмосфере азота в течение 15 мин. при комнатной температуре; гидрат закиси железа получался осаждением едким натром, в количестве 4.66 г в 50 $см^3$ воды, во-первых, раствора 20 г железного купороса в 200 $см^3$ воды и, во-вторых, эквивалентного количества раствора хлористого железа. В обоих случаях светлый осадок при встряхивании тотчас же приобретал очень темную зеленую окраску, которая почти не ослабевала в первом опыте и быстро становилась коричневой во втором. После подкисления и тщательного удаления нитробензола эфиром найдено было 45.7% анилина в первом опыте и 96.7% во втором, — считая на взятый NaOH.

При увеличении количества едкого натра в первом опыте до 5.486 г (для осаждения всего железа требуется 5.756 г) найдено было 97.2% анилина, считая попрежнему на взятый NaOH.

Добавление поваренной соли в различных количествах к раствору сернокислого железа при осаждении гидрата закиси не влияет заметно на скорость окисления его нитробензолом. Наоборот, при добавлении 2—3 г Na_2SO_4 к раствору $FeCl_2$ скорость окисления полученного гидрата закиси резко падает.

Медленное течение окислительно-восстановительного процесса в присутствии SO_4'' дает возможность показать, что при редукции чугунными стружками окисление железа в окись протекает ступенчато. Так, если тонкий чугунный порошок прокипятить со слабой серной кислотой (1.7 г H_2SO_4 в 40 $см^3$ воды) и встряхивать при комнатной температуре с нитробензолом в атмосфере азота — появляется темнозеленый осадок, сравнительно весьма медленно окисляющийся; при нагревании до 80—90°

* О восстановлении нитробензола гидратом закиси железа в сильно щелочной среде см. [12, 13].

окисление происходит быстро. При замене серной кислоты соляной также можно наблюдать образование рыхлого зеленого осадка, но склянку нужно оставить спокойно стоять, лишь изредка встряхивая.

Эти наблюдения находятся в соответствии с высказанным нами предположением о превращении металлического железа в процессе редукции чугунными стружками в $Fe(OH)_2$ с последующим окислением в окись и, наоборот, противоречат распространенной гипотезе Воля, согласно которой в присутствии электролитов процесс протекает по уравнению:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + 2Fe(OH)_3\ (^8),$$

что могло бы быть справедливо лишь при ∞ скорости восстановления гидратом закиси железа. Добавим еще, что сопоставление:

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} - 0.44 \text{ вольт} \quad \text{и} \quad Fe - 3e \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} - 0.04 \text{ вольт}$$

говорит также не в пользу гипотезы Воля.

6. Железный шлам, получавшийся в различных случаях редукции, содержал, согласно анализу, FeO и Fe_2O_3 в сильно колеблющихся отношениях, всегда с преобладанием Fe_2O_3. Различные оттенки шлама, получающегося при специальном подборе электролитов, что отмечено в новейших патентах (9), указывают на неправильность взгляда, что при редукции чугунными стружками железо получается в виде Fe_3O_4; это подтверждается нами и в общем случае, при восстановлении с соляной кислотой.

Основными моментами, которыми определяются соотношения FeO и Fe_2O_3 в шламе, являются, по нашему мнению, скорости окисления металлического железа и гидрата его закиси органическими продуктами; кроме того, эти соотношения зависят от степени измельчения железа, так как, несомненно (7), нужно считаться и с такой схемой:

$$Fe + 8Fe(OH)_3 \rightarrow 3Fe_3O_4 + 12H_2O.$$

Несомненно также и то, что образованию Fe_3O_4 способствуют взаимное насыщение $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ (10) и быстрая дегидратация гидрата закись-окиси железа.

Действительно, при редукции с нейтральными солями (NaCl, KCl и т. п.) и стало быть большой скорости окисления гидрата закиси железа (избыток OH') и сравнительно медленном окислении металлического железа, мы имели 19.6% Fe_3O_4 и 80.4% Fe_2O_3. С тонким порошком железа (ferrum reductum) и соляной кислотой, где скорость редукции металлическим железом весьма велика, получено было 74.2% Fe_3O_4 и лишь 25.8% Fe_2O_3, в то время как со стружками из котельного железа, вследствие малой скорости взаимодействия железа и с $Fe(OH)_3$ и с органическими соединениями, получено было в тех же условиях почти исключительно Fe_2O_3; по этим же причинам сильное преобладание Fe_2O_3 имеет место, если редукция протекает при более низких температурах.

Институт органических полупродуктов
и красителей им. К. Ворошилова.
Москва.

Поступило
26 III 1935.

CHEMIE

REDUKTION VON NITROVERBINDUNGEN DURCH GUSSEISENSPÄNE

Von V. O. LUKAŠEVIČ und M. A. VOROŠILOVA

(*Vorgelegt von N. J. Demjanov, Mitglied der Akademie, d. 26. III. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

In Gegensatz zur allgemeingültigen Auffassung betrachten wir die Reduktion durch Gusseisenspäne als einen in zwei Stadien verlaufenden Prozess: 1) die Umwandlung des metallischen Eisens in Eisen-(2)-hydroxyd und 2) des Eisen-(2)-hydroxyds in Eisen-(3)-hydroxyd, weshalb zwei verschiedene Reduktionsagenten vorhanden sind, von denen jeder mit der ihm eigenen Geschwindigkeit reduzierend wirkt.

1. Es wurde festgestellt, dass die Reduktionsgeschwindigkeit der Gusseisenspäne mit der Mikrostruktur und der chemischen Zusammensetzung des benutzten Gusseisens verknüpft ist. Das weiche graue Gusseisen ergibt hoch „aktive" Späne, im Gegensatz zu den harten Sorten, oder zu den weichen, aber wenig Graphit enthaltenden (z. B. Schmiedeeisen).

2. Die Geschwindigkeit der Reduktion in Gegenwart von Elektrolyten ist von Natur und Konzentration der letzteren abhängig; Erhöhung der Konzentration steigert die Reduktionsgeschwindigkeit, die nach Überschreiten einer gewissen Grösse wieder zu sinken anfängt.

Bei Anwendung der Elektrolyte in ca. 0.78/*n* Konzentrationen kochte man das Nitrobenzol 32 Min., wobei folgende Mengen Anilin gefunden wurden (in % der theoretischen Ausbeute): mit NH_4Cl — 95.5%, mit HCl ($FeCl_2$) 91.3%, mit $(NH_4)_2SO_4$ — 89.2%, mit $BaCl_2$ — 87.3%, $CaCl_2$ — 81.5%, $MgCl_2$ — 68.5%, NaCl — 50.4%, Na_2SO_4 — 42.2%, KBr — 41.0%, Natriumazetat — ca. 10% und mit NaOH nur noch 0.7%.

3. Bei Reduktion in Anwesenheit von alkalischen Salzen und in einigen Fällen auch von Erdalkalisalzen bewirken die Lösungen der Elektrolyte eine deutliche Färbung mit Phenolphthalein und Kresolphthalein. In diesen Fällen hängt die pH des Mediums von der Reduktionstemperatur ab und sinkt in der Regel mit steigender Temperatur. Bei Reduktion mit $FeCl_2$ wird die Menge des gelösten Eisens kleiner; nach unserer Meinung ist diese Erscheinung von einer Adsorption des Cl' durch den Schlamm bedingt.

4. Erhöhung von pH bewirkt nach Erreichen einer gewissen Grenze fast völliges Einstellen der Reduktion; z. B. im Falle mit NaCl, bei Zunahme des pH von 12 bis 12.5 sinkt die Menge des Anilins von 77.7% bis 3.1%. Die Herabsetzung des pH-Wertes hat einen viel geringeren Einfluss.

5. Die Geschwindigkeit der Reduktion mit $Fe(OH)_2$ hängt von dem pH-Wert des Mediums ab; ausserdem wurde festgestellt, dass einige Ionen, wie z. B. SO_4'', stark verzögernd wirken.

Der langsame Reaktionsverlauf des Oxydations-Reduktionsprozesses in Gegenwart von SO_4'' erlaubt uns die Oxydation des Eisens zum (3)-Oxyd als einen stufenweise verlaufenden Prozess aufzufassen: bei Schütteln von Gusseisen in Form eines feinen Pulvers mit Nitrobenzol und $FeSO_4$ wird ein lockerer, dunkelgrüner Rückstand gebildet, der sich in der Kälte langsam, aber schnell beim Erwärmen oxydiert.

6. Der Eisenschlamm besteht nach den Analysenangaben aus FeO und Fe_2O_3 in stark schwankendem Verhältnis; diese Tatsache zeigt, dass die Meinung, es entstehe dabei Fe_3O_4, irrtümlich ist.

Das Verhältnis von FeO und Fe_2O_3 hängt hauptsächlich von der Geschwindigkeit der Oxydation von Eisen und Eisen-(2)-hydroxyd durch organische Produkte ab, aber ausserdem spielt hier auch der Zekleinerungsgrad des metallischen Eisens eine gewisse Rolle.

Eingegangen
d. 26. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] P. N. Raikow, ZS. angew. Chem., 29, 196; 239 (1916). [2] Об методике их определения, см. В. О. Лукашевич, ЖОХ, 5, вып. 1 (1935). [3] K. Brand u. F. Strache, Journ. prakt. Chem. (2), 133, 355 (1932). [4] Lyons u. Smith, Ber., 60, 173 (1927). [5] A. Bretnütz u. A. Pensa, Notiziario chim. ind., 2, 183 (C., 1927, II, 243). [6] Ibid., стр. 239. [7] A. Wohl, Ber., 27, 1815 (1894). — P. N. Raikow, ZS. angew. Chem., 29, 196 (1916). [8] A. Wohl, ibid., 1432. [9] Герм. п. 515758, Frdl. 16, 2994; герм. п. 518929; 516999, Frdl. 16, 2995; англ. п. 263376, C., 1928, II, 1488; герм. п. 551255; 551255, см. C., 1932, II, 621. [10] E. Deiss u. G. Sichikorr, ZS. anorg. Chem., 172, 32 (1928); C., 1928, II, 1992. [11] Ber., 27, 1437, 1817 (1894). [12] H. C. Allen, Journ. Phys. Chem., 16, 131 (1912).

ХИМИЯ

М. К. ДЬЯКОВА, А. В. ЛОЗОВОЙ и С. И. ЧЕРТКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРВИЧНОЙ СМОЛЫ ЧЕЛЯБИНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

II. СОСТАВ ЛЕГКОЙ СМОЛЯНОЙ ФРАКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИЯ „БЕНЗИНА“ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ

(*Представлено академиком Н. Д. Зелинским 9 I 1935*)

Объектом наших исследований было легкое масло („бензин“) с температурой кипения 77—230°, полученное в количестве 37.8% (весовых) при перегонке первичной смолы Челябинских бурых углей* из железного 20-литрового куба, обогреваемого голым огнем. Оно представляет легкоподвижную, желтую в свежеперегнанном состоянии, быстро буреющую при стоянии, жидкость с неприятным фенольным запахом, d_{15} 0.9650, содержащую 0.48% серы, 49.4% (весовых) кислых масел и 0.8% азотистых оснований.

А. Исследование нейтральной части „бензина“

Фенолы, карбоновые кислоты и основания отделены от нейтральной части бензина обработкой 10% раствором NaOH и 5% раствором H_2SO_4. Нейтральная фракция перегнана с дефлегматором в пределах 75—230°, причем в дальнейших расчетах за 100% принято количество, отогнанное до 230°.

Нейтральное масло имеет d_{15} 0.8614, содержит 1.06% серы, иодное число 80, 45, цвет желтый, при стоянии быстро буреет и дает черный смолистый осадок. Для ис-

* Происхождение, состав и свойства смолы описаны в предыдущей статье (1).

следования бензин был разогнан с трехшариковым дефлегматором на 4 узкие фракции, рекомендуемые Тиличеевым(2), причем фракция, кипящая до 95°, вследствие незначительного количества (около 1%) была присоединена к фракции 95—122°. В основу анализа узких фракций были положены методы, разработанные в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте(2). Суммарное количество ароматических и непредельных углеводородов определялось обработкой 10 мл фракции $3^1/_2$ объемами 98% серной кислоты. Непредельные углеводороды определялись по иодным числам, руководствуясь средними молекулярными весами непредельных: для фракции 95—122° — 104, 122—150° — 119, 150—200° — 140, 200—230° — 182, ароматические углеводороды расчислялись при этом по разности. Содержание нафтеновых углеводородов находилось на основании анилиновой точки фракции, лишенной ароматических и непредельных углеводородов обработкой $3^1/_2$ объемами 98% серной кислоты; количество парафиновых определялось по разности.

Результаты анализа углеводородной части „бензина" челябинской буроугольной смолы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура кипения фракции	Фракционный состав в вес. %	Удельный вес d^{15} исходной фракции	Анилиновая точка исходной фракции	Иодное число	Состав бензина в % по весу			
					Ароматических	Непредельных	Нафтеновых	Парафиновых
					углеводородов			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
До 122°	15.7	0.8001	9°	61.85	56.5	25.3	1.6	16.6
122—150	28.1	0.839	Ниже—15	64.8	45.3	30.3	2	22.4
150—200	41.9	0.864	Ниже—15	65	36.0	35.8	3.5	24.7
200—230	14.3	0.9165	34.8	69.6	23.5	50.0	2.9	23.6
На весь бензин . . .	100%	9.8614	—	80.45	40.0	34.6	2.7	22.7

Фенолы „бензиновой" фракции, представляющие собою, повидимому, главным образом крезолы и ксиленолы, смогут найти широкое применение прежде всего для синтетических химико-органических производств, производства пластмасс и др. Нейтральная же часть „бензина", в основном углеводородного состава, могла бы представлять интерес в первую очередь как моторное горючее. Однако, значительное содержание непредельных и сернистых соединений делает необходимой тщательную очистку и стабилизацию ее. Обычные методы очистки нефтяных продуктов в приложении к буроугольным смоляным дестиллатам сопровождаются большими потерями сырья и реагентов, что подтвердилось и в случае челябинского бензина. Проведенные нами опыты очистки бензина с содержанием 1.06% серы с помощью обычно применяемых реагентов (H_2SO_4 в различных количествах и различных концентраций, докторский раствор,— окись меди, окись ртути и др.) показали, что достаточное обессеривание не достигается, тогда как потери бензина составляют около 15%. Подвергнутый очистке продукт после перегонки быстро желтеет при стоянии и таким образом смолообразование не предотвращается.

Руководствуясь положительными данными многочисленных исследований последних лет по обессериванию и стабилизации высокосернистых нестойких жидких топлив и искусственных смесей методом гидрогенизации, мы поставили ряд опытов стабилизации нейтральной части челябинского „бензина" с помощью этого метода, использовав отрабо-

стойкие катализаторы. Главное внимание было обращено на исследование изменений химического состава стабилизуемого бензина в зависимости от условий опыта и применяемого катализатора.

Опыты гидрогенизации проводились следующим образом. В 2.5-литровый автоклав, вращающийся со скоростью около 60 об./мин., загружалось примерно 175 г бензина, содержащего 1.06% серы, выкипающего на 89% по весу до 230°. Состав исходного бензина с температурой кипения до 230° приведен в табл. 2. Катализатор добавлялся в виде порошка или нанесенный на дробленный кирпич, в автоклав нагнетался водород до начального давления 50—100 атм.; в сериях V и VI, где начальное давление задавалось 25 атм., через каждые 30 мин. нагревания израсходованный водород пополнялся свежим. Автоклав нагревался примерно за 1—1.5 ч. до температуры опыта (350—400°), причем максимальное давление для опытов с начальным давлением 25 атм. составляло 70—90 атм., при 50 атм. — 108 атм., при 100 атм. доходило

Таблица 2

	Исходный бензин	Гидрогенизация					
		Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4	Серия 5 *	Серия 6 **
Катализатор		10% MoS_3	10% MoS_3	10% MoS_3	15% CoS	5% CoS	5% CoS
Начальное давление H_2 в атм.		50	100	100	100	25 ***	25 ****
Длительность опыта в мин.		120	120	180	120	30	30
Температура в °С		350	400	400	400	420—430 и 430—450	400—410 410—420 420—435 435—450
Удельный вес D_{-15} бензина с темп. кипения до 230°	0 8614	—	0.8409	0.8241	0.8168	0.8414	
Содержание S в % во фракции с темп. кип. до 230°	1.06	0.88	0.00	0.00	0.00	0.28	0.82
% по весу от загрузки фракции до 230° . .	89	82.1	85.8	81.8	87.4		47.6
% по весу от загрузки остатка, кипящего выше 230°	11	8.6	7.9	6.1	6.9	27.9	48.3
Расход H_2, % по весу от загрузки		1.4	1.7	3.0	3.8	0.6	
Газообразование, % по весу от загрузки . .			3.8	4.0	3.6		
Иодные числа фракции до 230°	80.45		39.4	24.5	9.7	44.7	
Химический состав фракции до 230° в весовых %							
Количество углеводородов:							
непредельных . . .	34.6	21.8	17.1	13.7	5.2	21.8	26.5
ароматических . .	40.0	47.2	42.1	48.5	41.6	43.2	34.5
нафтеновых	2.7	4.4	10.6	11.7	26.6	9.6	10.3
парафиновых . . .	22.7	26.7	30.2	26.1	26.6	25.9	28.7

* Загружено 250 г бензина.
** Загружено 260 г бензина.
*** H_2 подкачивался 2 раза.
**** H_2 подкачивался 4 раза.

до 250 атм.; опыт длился 2—3 ч., нагревание прекращалось, по остывании автоклава газ выпускался через газовые часы, причем одновременно через тройничек отбиралась средняя проба для анализа. Анализ газа проводился по Гемпелю. Из автоклава отгонялись продукты гидрирования с температурой кипения до 230° (за исключением серии 1, где отгонялся весь продукт гидрирования досуха), остаток тщательно промывался бензолом, жидкость отфильтровывалась от катализатора, бензол отгонялся, и остаток взвешивался. Бензин, отогнанный из автоклава, промывался водой, просушивался с $CaCl_2$, разгонялся с трехшариковым дефлегматором на четыре узкие фракции, которые анализировались по вышеописанному методу.

Основные данные, характеризующие процесс стабилизации бензина суммированы в табл. 2.

Результаты настоящего сообщения сводятся вкратце к следующему:

Найдено, что „бензиновая" фракция с температурой кипения до 230°, т. е. 37.8% первичной смолы челябинских бурых углей состоит из 1) фенолов и карбоновых кислот 49.4%, что отвечает 18.7% от веса смолы; 2) ароматических углеводородов 19.9%, что отвечает 7.52% от веса смолы, из них 3.8% толуольно-ксилольная фракция; 3) нафтеновых углеводородов 1.3%; 4) парафиновых углеводородов 11.4%; 5) непредельных углеводородов 17.2%; 6) азотистых оснований 0.8% (количество сернистых и нейтральных кислородных соединений не учтено).

Обессеривание нейтральной части „бензина" не удается достигнуть с помощью обычно применяемых реагентов.

Обессеривание и стабилизация нейтральной части бензина, состоящей из 40% ароматики, 34.6% непредельных, 2.7% нафтеновых и 22.7% парафиновых углеводородов, успешно проводится методом гидрогенизации в присутствии катализаторов MoS_3 или CoS при начальном давлении водорода 100 атм., температуре 400° и длительности 2 ч. В этих условиях ароматические углеводороды мало изменяются, содержание непредельных в стабилизованном бензине сильно уменьшается, причем в присутствии MoS_3 они превращаются главным образом в парафиновые и частью в нафтеновые углеводороды, в присутствии же CoS преобладающей является реакция превращения непредельных в нафтеновые. Количество нафтеновых и парафиновых углеводородов в бензине гидрогенизации больше, чем в исходном. Стабилизованный бензин получается в количестве 86—87% от загрузки, причем это количество может быть значительно увеличено (процентов до 95) за счет устранения потерь и гидрогенизации тяжелых остатков. Расход водорода составляет 2—4% от сырого бензина. Стабилизованный бензин состоит из 42—48% ароматических углеводородов, 5—17% непредельных, 10—26% нафтеновых и 26—30% парафиновых, не содержит серы, беден легкими погонами, стабилен при хранении.

Химический институт
Уральского филиала
Академии Наук СССР.
Свердловск.

Поступило
9 I 1935.

AN INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION, PROPERTIES, AND METHODS OF TREATMENT OF PRIMARY TARS OF CHELIABINSK BROWN COAL

By M. K. DJAKOVA, A. V. LOZOVOJ, and S. I. ČERTKOVA

II. THE COMPOSITION OF THE LIGHT TAR FRACTION AND THE STABILIZATION OF „BENZINE" BY HYDROGENATION

(*Communicated by N. D. Zelinskij, Member of the Academy, 9. I. 1935*)

SUMMARY

It has been found that the „benzine" fraction with boiling point up to 230°, i. e. 37.8% of the primary tars of Cheliabinsk brown coal, consists of 1) 49.4% phenols and carbon acids, which corresponds to 18.7% of the weight of the tar; 2) 19.9% aromatic hydrocarbons, which corresponds to 7.52% of the weight of the tar, whereof 3.8% toluene-xylene fraction; 3) 1.3% naphthene hydrocarbons; 4) 11.4% paraffin hydrocarbons; 5) 17.2% unsaturated hydrocarbons; 6) 0.8% nitrogen bases (the amount of sulphur compounds and neutral oxygen compounds was not determined).

The elimination of sulphur from the neutral part of „benzine" cannot be effected by the commonly used reagents.

The elimination of sulphur and the stabilization of the neutral part of benzine, consisting of 40% aromatics, 34.6% unsaturated, 2.7% naphtene and 22.7% paraffin hydrocarbons may be successfully accomplished by the method of hydrogenation in the presence of MoS_3 or CoS, with an initial hydrogen pressure of 100 atmospheres, at a temperature of 400°, and during a period of 2 hours. Under such conditions the aromatic hydrocarbons change but little, while the content of unsaturated ones in the stabilized benzine decreases considerably. In the presence of MoS_3 they are converted mainly into paraffin and partly into naphthene hydrocarbons, while in the presence of CoS the conversion of unsaturated into naphthene hydrocarbons is the predominant reaction. The quantity of naphthene and paraffin hydrocarbons is greater in hydrogenated benzine than in the initial product. The quantity of benzine recovered is 86—87% of the charge, but this quantity can be considerably raised (up to about 95%) by an elimination of losses and by hydrogenating the heavy residues. The expenditure of hydrogen amounts to 2—4% of the weight of crude benzine. The stabilized benzine consists of 42—48% aromatic hydrocarbons, 5—17% unsaturated, 10—26% naphthene, and 26—30% paraffin hydrocarbons, contains no sulphur, is poor in light fractions, and is stable on storage.

Chemical Institute,
Ural Branch of the Academy
of Sciences of the USSR.
Sverdlovsk.

Received
9. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] ДАН, 1934, т. III, стр. 620. [2] Химический состав нефтей, под ред. А. Н. Саханова, 1931.

ХИМИЯ

Г. Н. МАСЛЯНСКИЙ и М. С. НЕМЦОВ

ОБ ОТРАВЛЕНИИ МОЛИБДЕНО-ЦИНКОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 17 II 1935*)

Применяемые для деструктивной гидрогенизации неметаллические катализаторы и в частности MoS_2 обычно считаются мало чувствительными к отравлению, что и признается их главным преимуществом по сравнению с никелем, палладием, платиной и другими металлическими катализаторами.

Однако, если, например, такой типичный для последних яд, как сероводород, вряд ли может оказать отравляющее действие на сульфидные катализаторы, то другие примеси, вообще говоря, могли бы привести к иному эффекту. С другой стороны, экспериментальные работы Государственного института высоких давлений по изучению кинетики гидрирования различных соединений в присутствии неметаллических катализаторов показали, что активность последних может в некоторых случаях заметно снижаться.

Опубликованные в научной литературе работы по изучению подобных катализаторов до сего времени не затрагивали сущности этих явлений, и настоящая работа имела целью предварительное изучение причин, могущих вызвать снижение активности неметаллических катализаторов, и в первую очередь проверить влияние кислорода и воды, всегда присутствующих в обычном процессе деструктивной гидрогенизации топлива.

В качестве катализатора была выбрана хорошо зарекомендовавшая себя в ряде технологических работ ГИВД смесь двухсернистого молибдена с окисью цинка.

Этот катализатор был приготовлен затиранием на воде окиси цинка с MoS_2 в соотношении 95 : 5; из полученной тестообразной массы изготовлялись шарики диаметром около 3 мм, которые затем окончательно высушивались в токе водорода непосредственно в каталитической трубке. MoS_2 был приготовлен восстановлением водородом при 380—400° трехсернистого молибдена, полученного осаждением сероводородом раствора молибдата аммония по Крюссу (1) с последующим подкислением раствора тиомолибдата.

Активность катализатора измерялась на реакции гидрирования этилена.

Методика работы заключалась в том, что близкая к эквимолекулярной смесь этилена и водорода, высушенная хлористым кальцием, пропускалась через помещенную в баню с металлическим сплавом V-образную трубку из стекла Pyrex, в которой находился катализатор в виде небольших кусочков.

Температура измерялась чувствительными термопарами внутри каталитической трубки и в расплавленном металле.

Газовая смесь во время опыта пропускалась с постоянной скоростью, контролируемой реометром и замером объема смеси, поданной за определенный промежуток времени.

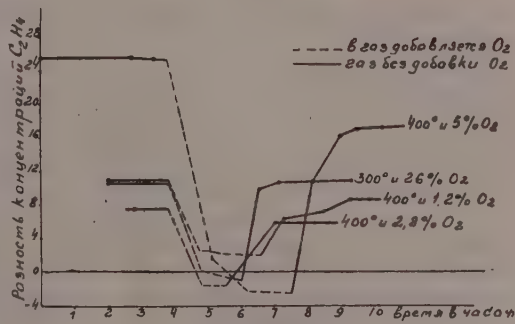
Количество прореагировавшего этилена определялось двояко: 1) по изменению объема газовой смеси в результате реакции и 2) по данным газового анализа (поглощение C_2H_4 бромом). В отдельных случаях делался полный анализ газа с сожиганием предельной его части над окисью меди. В опытах, где отсутствовало метанообразование, оба указанных метода давали весьма близкие величины превращения C_2H_4.

Таким путем устанавливалась активность катализатора на исходной смеси при заданных температуре и объемной скорости газа. Затем в течение определенного промежутка времени при тех же условиях через катализатор пропускалась та же смесь, но с добавкой небольшого количества кислорода или паров воды. Обратимость изменения активности катализатора контролировалась при последующем пропускании через него первоначальной смеси этилена и водорода (без примеси).

Все измерения велись в виде последовательного многократного определения глубины превращения для одного и того же заданного режима. Такой метод исключал возможность получения случайных результатов и одновременно давал представление о протекании процесса во времени.

Так, прежде всего оказалось, что с изменением температуры или состава газовой фазы глубина превращения меняется не сразу и для достижения характерного для данного режима состава выходящего из реакционной трубки газа требуется время, измеряемое иногда часами. Смысл этого явления, повидимому, связан с тем, что равновесные концентрации реагирующих компонентов на поверхности катализатора устанавливаются сравнительно медленно, так как имеет место преимущественно не ван-дер-ваальсовская, а активированная адсорбция.

Влияние кислорода. Как показывает ход кривых фиг. 1, при введении в этилено-водородную смесь кислорода активность катализатора быстро понижается. Реакция гидрирования этилена резко замедляется или даже практически прекращается совсем. При достаточно большом количестве кислорода в газе (2.6% и выше) по истечении некоторого промежутка времени концентрация этилена в газе, выходящем из реакционной трубки, начинает даже превышать концентрацию его в исходной смеси. Это может быть объяснено тем, что кислород, адсорбированный на поверхности катализатора, соединяясь с водородом, дает воду, которая, конденсируясь в холодных частях прибора, соответственно уменьшает объем газа, и процент этилена в нем возрастает. Низкий уровень активности катализатора сохраняется до тех пор, пока газовая смесь содержит кислород. Как только последний из газа устраняется, активность катализатора быстро возрастает до некоторой величины, на которой затем и стабилизируется.



Фиг. 1. — Fig. 1.

Остаточная активность катализатора после отравления его кислородом в значительной степени зависит от температуры. Так, если при 300° активность катализатора восстанавливается полностью до уровня, предшествовавшего отравлению, то при 400° отравление катализатора уже является частично необратимым. Необратимость отравляющего действия кислорода, как показывают кривые фиг. 1, увеличивается не только с повышением температуры, но и с концентрацией кислорода в газе.

Частичная необратимость отравления катализатора кислородом при высоких температурах может быть объяснена различно. С одной стороны, адсорбированный на поверхности катализатора кислород может окислять MoS_2 с образованием оксисульфидов или MoO_2, которые являются менее активными по сравнению с двухсернистым молибденом. С другой стороны, тот же эффект можно отнести за счет параллельно протекающей реакции уплотнения. Так, Пиз [2] при атмосферном давлении и один из нас под давлением [3] показали, что при высоких температурах, даже в присутствии водорода, имеет место гомогенный процесс полимеризации этилена.

Вместе с тем по Сторчу (4) кислород весьма сильно активирует этот процесс.

Таким образом, в опытах с кислородом при высокой температуре возможен эффект необратимого отравления катализатора за счет частичного обволакивания его поверхности высокомолекулярными продуктами полимеризации.

Наконец, возможна активация за счет кислорода процессов разложения этилена с выделением на поверхности катализатора углерода в виде сажи. Так, например, при нагревании этилена с примесью около 3% кислорода под давлением происходит разложение со взрывом по реакции

$$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C.$$

В отсутствии же кислорода в тех же условиях распада почти не происходит (5).

Интересно отметить, что некоторые металлические катализаторы, так же как и молибдено-цинковый катализатор, подвержены отравляющему действию кислорода (6, 7). Так, Райдил (8) при гидрировании этилена в присутствии кислорода на никеле наблюдал в стационарной аппаратуре индукционный период, который он объяснил тем, что кислород, селективно адсорбируясь на катализаторе, медленно реагирует с водородом; образуя воду, кислород освобождает активную поверхность катализатора, после чего начинает гидрироваться этилен.

Влияние водяных паров. Как видно из фиг. 2, процесс отравления катализатора парами воды во многом сходен с процессом, протекающим под влиянием кислорода. Так же, как и кислород, пары воды значительно понижают активность катализатора.

Однако, с повышением температуры торможение реакции гидрирования этилена, вызываемое ими, уменьшается. Так, при 300° и прочих равных условиях замедляющее действие водяных паров приблизительно в 1.5 раза сильнее, чем при 450°. Вероятно, это объясняется понижением адсорбции водяных паров на поверхности катализатора с возрастанием температуры, что и должно благоприятно отразиться на скорости гидрирования этилена.

Отравление катализатора при 300° обратимо, и активность его полностью восстанавливается при пропускании сухого газа. При 450° наблюдается небольшое остаточное снижение активности, причина которой пока еще в достаточной степени не выяснена и возможно, что непосредственно с влиянием воды не связана.

Влияние температуры. Нами было замечено, что катализатор $MoS_2 + ZnO$ сохраняет стабильную активность при длительной работе в температурном интервале до 320°. Повышение же температуры реакции гидрирования этилена до 400° приводит к частичной дезактивации катализатора.

Однако, как нами было выяснено, снижение активности катализатора не связано с влиянием температуры на изменение структуры катализатора (например, вследствие спекания). Так, термическая обработка катализатора в токе водорода при 450° увеличивает каталитическую активность (контролируемую при 300°) на 20—25%. Повышение активности катализатора в этом случае, возможно, связано с восстановлением при высокой температуре сульфоокисных соединений, которые мог содержать приготовленный нами сернистый молибден, в обладающий большей каталитической активностью MoS_2 (9).

Влияние концентрации этилена. При гидрировании этилена на катализаторе, состоящем также из смеси сернистого молибдена

и окиси цинка, но в другом их соотношении (50% MoS_2 + 50% ZnO), наблюдалось значительное метанообразование. Так, при температуре около 290° газ, пропущенный через катализатор, содержал до 10% метана.

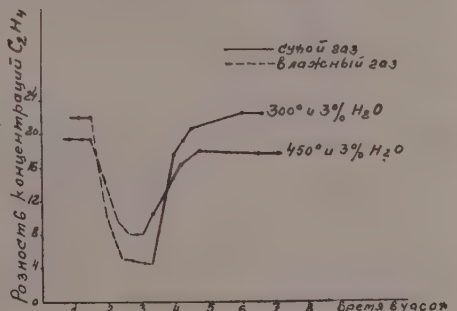
В связи с этим возникло предположение, что частичная дезактивация катализатора при высоких температурах является следствием различных возможных превращений этилена на его поверхности, в результате одного из которых появляется метан.

Для проверки указанных предположений газовая смесь с различной концентрацией этилена пропускалась через катализатор при 400°. Первоначальная и последующая активность его контролировалась обычным путем на эквимолекулярной этилено-водородной смеси при 300°.

Полученные результаты приведены ниже в таблице.

После опыта 96a поверхность катализатора оказалась покрытой темным налетом, что указывает на отложение углерода или образование продуктов глубокого уплотнения.

Таким образом, основная причина частичной дезактивации катализатора при высоких температурах, повидимому, связана с активированной адсорбцией этилена, приводящей к реакциям распада и уплотнения на поверхности катализатора.



Фиг. 2. — Fig. 2.

С другой стороны, как это вытекает из приведенных опытов, достаточное парциальное давление водорода в газе способствует подавлению побочных процессов превращения этилена, приводящих к снижению активности катализатора.

Влияние концентрации этилена на отравление MoS_2 + ZnO

№ опыта	% этилена в газе	Продолжительность обработки катализатора газовой смесью в часах	Снижение активности катализатора по сравнению с начальной в %
96a	94.0	5	42
96b	70.2	4	29
69c	9.9	4	9

Приведенные выводы нашли себе подтверждение в недавно опубликованной работе Туркевича и Тейлора ([10]). Авторы на основании экспериментального материала показали, что активированная адсорбция этилена на поверхности $MnO—Cr_2O_3$ сопровождается процессом его разложения, дальнейшее превращение продуктов которого может привести к образованию свободного углерода или более высокомолекулярных соединений. При этом авторы указывают, что активированная адсорбция водорода в значительной мере подавляет распад этилена.

Работа продолжается.

Экспериментальная часть работы проводилась при участии Е. М. Бляхман.

Государственный институт высоких давлений.
Ленинград.

Поступило
17 II 1935.

THE POISONING OF MOLYBDENUM-ZINC CATALYST

By G. N. MASLIANSKIJ and M. S. NEMCOV

(*Communicated by N. N. Semionov, Member of the Academy, 17. II. 1935*)

The processes of poisoning of non-metallic catalysts, used in the destructive hydrogenation of fuel, have been very little discussed in scientific literature. Therefore, the object of the present work was a preliminary elucidation of the causes of the loss by such catalysts of their activity. MoS_2 in mixture with zink oxide, the typical catalyst in such processes, was chosen for investigation.

The effect of different admixtures was studied by introducing them into an equimolecular mixture of hydrogen and ethylene, whose hydrogenation reaction served as a measure of the catalyst's activity.

As the trend of the curves (Fig. 1, p. 405) indicates, the activity of the catalyst quickly falls on the introduction of oxygen into the ethylene-hydrogen mixture; the hydrogenation reaction of ethylene markedly slows down or even completely ceases. The activity of the catalyst remains low so long as the gaseous mixture contains oxygen. As soon as the latter is eliminated from the gas, the activity of the catalyst rapidly rises up to a certain level, where it becomes stabilized.

The residual activity of the catalyst after being poisoned by oxygen depends to a considerable extent upon temperature. Thus, if the poisoning occurrs at 300°, the activity of the catalyst returns completely to its former level, but at 400° the poisoning of the catalyst is already partly irreversible, and the greater the concentration of oxygen in the gas the lower will be the residual activity of the catalyst.

As may be seen from Fig. 2 (p. 407), water vapour, as well as oxygen, considerably reduce the activity of the catalyst. With a rise of temperature, however, the deceleration of the reaction of ethylen hydrogenation, caused by water, decreases.

Thus, other conditions things being equal, at 300° the decelerating action of water vapour is approximately 1.5 times stronger than at 450°.

The poisoning of the catalyst by water vapour at 300° is reversible, and its activity is fully restored on passing dry gas. At 450° there occurs a slight fall of residual activity, whereof the cause has not yet been sufficiently elucidated.

It was further established that thermal treatment of the catalyst $MoS_2 + Zn$ in a current of hydrogen at 450° noticeably increases its catalytic activity. On the other hand, on passing gas enriched with ethylene through the catalyst at temperatures of the order of 400° there occurs a partial reduction of its activity, which seems to be due to conversions of ethylene on the surface of the catalyst.

An increase in the concentration of hydrogen, which inhibits such processes, tends to the preservation of the catalyst's activity.

The work is being continued.

State High Pressure Institute.
Leningrad.

Received
17. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Krüss, Lieb. Ann., **225**, 29 (1884). [2] Pease, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1158, (1930). [3] Ипатьев и Немцов, Хим. тв. топлива, **3**, 707 (1932). [4] Storch, J. Am. Chem. Soc., **56**, 374 (1934). [5] Краузе, Соскина и Немцов. О влиянии кислорода на кинетику полимеризации олефинов (неопубликованная работа). [6] Райдил и Тэйлор. Катализ в теории и на практике (русский перевод), стр. 116 (1933). [7] Усачев, Бюллетень ГИВД, № 7, стр. 19 (1933). [8] Rideal, J. Chem. Soc., **121**, 309 (1922). [9] Французский патент № 728913. [10] Turkevich and Taylor, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2254 (1934).

МИНЕРАЛОГИЯ

Е. А. РАЦБАУМ и А. Н. ФИЛИППОВ

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ЛАВРОВИТА

(*Представлено академиком Д. С. Рождественским 5 IV 1935*)

Лавровит, встречающийся в районе реки Слюдянки (близ озера Байкал), принадлежит к числу редких минералов и является разновидностью диопсида — минерала, химический состав которого может быть представлен формулой [1]:

$$[SiO_3]_2\,CaMg. \qquad (1)$$

От обычного диопсида по имеющимся в литературе данным лавровит отличается тем, что содержит до 2.5% V_2O_3 и немного Al_2O_3 [2]. Травяно-зеленая окраска лавровита объяснялась присутствием в нем окислов ванадия. Так как в последнее время возникли сомнения относительно причины окраски этого минерала, то это и побудило нас предпринять настоящее исследование. Имевшийся в нашем распоряжении образец лавровита был измельчен и тщательно освобожден от загрязнявшей его породы. Анализ лавровита производился спектрографическим путем, причем в качестве источников света употреблялись вольтова дуга и конденсированная искра. Качественные и грубые количественные определения производились в катодном слое дуги, точные же количественные — с помощью конденсированной искры. При грубых количественных определениях спектр исследовавшегося минерала сравнивался со спектром смесей, содержавших CaO, MgO и SiO_2 в пропорциях, соответствующих формуле (1), а также Cr, V и другие обнаруженные в лавровите элементы — в известных концентрациях. Перед точными количественными определениями из минерала был удален кремний, путем обработки плавиковой кислоты вместе с HCl. Полученный затем раствор хлористых солей сравнивался спектрографически с эталонными растворами, содержавшими такие же количества хрома и ванадия, как и испытуемый, и, кроме того, известные количества прочих, подлежавших определению элементов. В результате произведенных анализов образца лавровита выяснилось, что он содержит кроме Si, Ca, Mg, 1.5% Cr, 0.7% Al, 0.5% V, 0.15% Fe, 0.001% Mn, следы Na, K и Ti.

В связи с полученными результатами оказывается естественным предположение, что зеленая окраска некоторых образцов лавровита обусловлена преимущественно окислами хрома. Интересно отметить, что окраска лавровита изменяется с температурой: при нагревании минерала до 500° C он становится почти бесцветным; при охлаждении интенсивная зеленая окраска возвращается вновь.

В заключение мы считаем своей обязанностью выразить нашу искреннюю благодарность профессору В. А. Зильберминцу и профессору Н. Н. Падурову за любезное предоставление образца лавровита и некоторые ценные указания.

Государственный оптический институт.
Лаборатория спектрального анализа.
Ленинград.

Поступило
5 IV 1935.

MINERALOGY

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF LAWROVITE

By A. N. FILIPPOV and E. A. RATZBAUM

(*Communicated by D. S. Roždestvenskij, Member of the Academy, 5. IV. 1935*)

Lawrovite, found in the region of Sludianka river (near lake Baikal) belongs to rare minerals. It is a variety of diopside, whose chemical composition may be represented by the formula [1]:

$$(SiO_3)_2\,Ca\,Mg. \qquad (1)$$

According to the published data, lawrovite is distinguished from diopside by the presence of up to 2.5% V_2O_3 and some Al_2O_3. The grass green colour of lawrovite was explained as being due to the presence of vanadium oxides. The present investigation was undertaken in order to clear some doubts existing now as to the origin of the colour of this mineral. The lawrovite sample placed at our disposal was reduced to fragments and thoroughly freed from admixtures. The analysis was made spectrographically, the light sources used being an electric arc and a condensed spark. Qualitative and rough quantitative determinations were made in the arc cathode layer; the exact quantitative ones, in the condensed spark. The rough quantitative determinations were performed by comparing the spectrum of the analysed mineral with those of mixtures containing CaO, MgO, and SiO_2 in quantities corresponding to formula (1) and also known amounts of Cr, V, and other elements discovered in lawrovite. For exact quantitative determinations the mineral was freed from SiO_2 by the combined action of hydrofluoric acid and HCl. The solution of chloride salts was then compared spectrographically with standard solutions containing the same quantities of chromium and vanadium and known amounts of other elements to be determined. As a result of the performed analysis it was found that the lawrovite sample contained, apart from Si, Ca, Mg, 1.5% Cr, 0.7% Al, 0.5% V, 0.15% Fe, 0.001% Mn, and traces of Na, K, and Ti.

In connexion with the results obtained it is natural to suppose that the green colour of some lawrovite samples is due chiefly to chromium oxides. It is interesting to note that the colour of lawrovite changes with temperature: the mineral heated to 500° C grows nearly colourless, but when it cools the deep green colour returns.

In conclusion we wish to express our thanks to Professors N. N. Padurov and V. A. Silberminz, who have kindly placed at our disposal a lawrovite sample and given us some valuable information.

State Optical Institute.
Laboratory of Spectral Analysis.
Leningrad.

Received
5. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 P. Groth. Chemische Kristallographie, Leipzig, 1906 — 1918. — А. К. Болдырев. Рабочая книга по минералогии, НТИ, 1932. A. K. Boldyrev. Working Book on Mineralogy, 1932. 2 А. К. Болдырев, ibid. A. K. Boldyrev, ibid. — J. Herman, J. Ph. Chem., 1, 442, 1870.

А. Е. ХОДЬКОВ

О ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ГРАНИЦЕ ОЛЕДЕНЕНИЯ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ НАРЫМСКОГО КРАЯ В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

(*Представлено академиком А. А. Борисяком 26 III 1935*)

Насколько мало изучен до сих пор тот обширный район по среднему течению р. Оби, который получил название Нарымского края, свидетельствует то, что до самого последнего времени не было известий о нахождении там третичных отложений. Ближайшее местонахождение их известно было лишь близ Томска [Янишевский (1), Хахлов (2)]. Однако исследования в 1933 г. В. Н. Сукачева (3) обнаружили отложения этого возраста по верхнему течению р. Васюгана на значительном протяжении. Особенно же мало известна восточная часть Нарымского края, охватывающая левые притоки р. Оби.

Исследования мои, как участника экспедиции В. Н. Сукачева в 1934 г. в этот край, привели к открытию нового нахождения третичных отложений, лежащего почти на 300 км восточнее Васюганского и свыше 400 км севернее Томска, и затем показали, что южную границу моренных отложений в этом крае, которую по последним имевшимся данным проводили через верхнее течение р. Ваха [Городков (4), Дементьев (5), Сукачев (3)] в действительности должна быть отодвинута значительно южнее.

Ледниковые отложения наиболее ярко выступают в виде морены в одном из горизонтов Черного Яра, расположенного на левом берегу р. Тым, между юртами Пыль-Карамо и Лымбаль-Кара. Для более полного представления стратиграфического характера этого обнажения приводим следующее его описание (порядок описания идет сверху вниз):

1) Делювиальный суглинок с почвенным горизонтом — 0.8 м.

2) Лёссовидный суглинок (со слабо выраженной облёссованностью) — 1.5 м.

3) Чередующиеся широкослоистые глины и супеси — 2.5 м.

4) Морена 10—12 м.

5) Сизый суглинок 1.5—2 м.

6) Слой плотно спрессованного торфа и лигнитизированной древесины — 0.8—1 м.

7) Голубая и пестрая глина — 7.5 м.

8) Песок — 3.5 м.

Горизонт 4 — морена — представляет массу грубого, несортированного песчаного и глинистого материала, расположенного без всяких признаков слоистости и весьма часто заключающего в себе беспорядочно расположенные гумусированные и торфянистые включения. Во всей массе материала этого горизонта в обильном количестве встречаются галька и валуны небольших размеров.

Нахождение этого горизонта свидетельствует о наличии в среднем течении р. Тым ледниковых моренных отложений.

Кроме того, в других местах выше по течению р. Тыма также встречаются следы, когда-то бывших здесь или близко ледников. Так, почти весь Белый яр, расположенный между юртами Большой и Малый Компас

на правом берегу р. Тым, сложен диагонально-слоистыми и неравномерно-зернистыми песками, включающими слои гравия, гальки и валунов до $\frac{1}{4}$ м в диаметре. Эти пески являются или ледниковыми или флювио-гляциальными, происшедшими от когда-то бывших здесь недалеко ледников.

К этому надо еще добавить, что формы рельефа в районе Белого Яра и юрт Пыль-Карамо, в виде встречающихся там гряд, холмообразных возвышений, чередующихся с заболоченными впадинами, а также нахождение отдельных валунов на больших песчаных площадях, покрытых бором, — создают впечатление моренного ландшафта.

Что же касается выходов третичных отложений, то к ним надо отнести прежде всего три нижних горизонта описанного выше обнажения Черного Яра. Об этом свидетельствуют данные пыльцевого анализа образцов, взятых из этих слоев. Анализ пыльцы образцов из 6-го слоя спрессованного торфа дал следующие результаты:

Таблица 1 — Tabelle 1

Образцы	*Pinus cf. silvestris*	*Pinus* из подрода *Haploxylon*	*Abies*	*Alnus*	*Betula*	*Ulmus*	*Pterocarya*	*Ilex*	Число пыльцы на 1 препарат
№ 41	27.7	50.3	—	3.0	15.6	1.8	3.0	0.6	33
№ 56	18.9	43.3	10.0	6.7	15.6	4.4	1.1	—	22

Аналогичный слой торфа и лигнитизированной древесины встречен также в Высоком Яру, расположенном на левом берегу р. Тым, возле юрт Парабель.

В этом яру под мощной толщей (до 25 м) различных четвертичных отложений, главную массу которых составляют бурые и серые суглинки с богатыми остатками ископаемой флоры, находятся:

а) Сапропелевая тонкослоистая глина около 1.5 м.

б) Два слоя спрессованного торфа и лигнитизированной древесины мощностью около 0.3 м каждый, разделенных слоем бурых суглинков до 0.5 м мощности.

в) Бурые суглинки — 5.5 м. Вся толща сильно гумусирована, но более интенсивно в верхней части, где переходит в горизонт „б“.

г) Пески — около 0.5 м, скрывающиеся вглубь за пределы видимости.

Пыльцевой анализ образцов, взятых из горизонтов „а“, „б“ и „в“, дал такие результаты:

Таблица 2 — Tabelle 2

Порода	Высота над уровнем реки в метрах	*Pinus cf. silvestris*	*Pinus* из подр. *Haploxylon*	*Picea*	*Abies*	*Betula*	*Alnus*	*Carpinus*	*Corylus*	*Juglans*	*Pterocarya*	*Fagus*	*Tilia*	*Ulmus*	*Ilex*	Число пыльцы на 1 препарат
Бурый суглинок .	1.2	4.0	39.4	15.0	1.7	6.3	1.7	—	—	1.3	11.0	13.3	1.0	5.3	—	300
„ „ .	2	4.0	25.3	0.6	—	14.4	10.9	—	—	0.3	32.5	2.6	—	9 5	—	274
Спрессов. торф .	7	18.8	44.6	1.1	0.5	25.8	3.3	0.5	—	—	1.6	3.3	—	0.5	—	186
Сапроп. глина . .	7.5	27.7	12.0	—	—	54.1	1.9	—	0.6	0 6	2.5	—	0.6	—	—	159
„ „ . .	7.5	13.7	65.4	—	—	13 1	—	—	—	0.6	3.4	8.6	—	4.0	1.2	87

Нахождение в этих отложениях пыльцы деревьев широколиственных лесов, включая *Pterocarya*, *Juglans* и *Fagus* а также *Ilex* и сосны из подрода *Haploxylon* (но не *P. Cembra*) говорит, как это показал Сукачев (6) для васюганских третичных слоев, что эти отложения вряд ли могут быть моложе плиоцена, а возможно и древнее.

Учитывая то, что эти третичные отложения очень сходны и по стратиграфии и по пыльцевому анализу с васюганскими, надо думать, что они занимают значительную площадь под четвертичной кровлей по всему этому краю. Весьма вероятно, что и по другим левым и правым притокам р. Оби в Нарымском крае будут обнаружены эти третичные слои, изучение которых в фитопалеонтологическом отношении обещает дать в высшей степени важные результаты. Не исключена возможность и нахождения здесь более мощных толщ этих отложений, могущих привести к открытию значительных запасов нового вида топлива.

Комиссия по изучению четвертичного периода. Академия Наук СССР. Ленинград.

Поступило 26 III 1935.

GEOLOGIE

ÜBER DIE TERTIÄREN ABLAGERUNGEN UND DIE SÜDLICHE GRENZE DER VEREISUNG IM ÖSTLICHEN TEIL DES BEZIRKES NARYM IN WESTSIBIRIEN

Von A. E. CHODJKOV

(*Vorgelegt von A. A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 26. III. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Tertiäre Ablagerungen waren im Bezirk Narym bis zur letzten Zeit vollständig unbekannt. Die nächsten Fundorte derselben wurden zuerst in der Nähe von Tomsk angegeben [Janiševskij (1), Chachlov (2)]. Allein im Jahre 1933 wurden solche auch von Sukačev (3) am mittleren Lauf des Wassjugan Flusses entdeckt.

Die Forschungen des Verfassers, als Teilnehmer der Expedition Sukačev vom Jahre 1934 in diesem Bezirk, führten zur Entdeckung eines neuen Fundorts von tertiären Ablagerungen fast 300 km östlich vom Fundort am Wassjugan und über 400 km nördlich von Tomsk. Zugleich erwiesen dieselben, dass die südliche Grenze der Moräne in diesem Bezirk, welche auf Grund der letzten verfügbaren Angaben über den Oberlauf des Wach-Flusses gezogen wurde [Gorodkov (4), Dementjev (5)], Sukačev (3)], in Wirklichkeit bedeutend weiter nach Süden zu verlegen ist.

Die Glazialablagerungen treten mit besonderer Deutlichkeit als Moräne mit grossen Blöcken in der Entblössung „Tscherny Jar" am linken Ufer des Tym-Flusses zwischen den Jurten Pyli-Karamo und Lumbalj-Kara hervor. Ferner sind in der Entblössung „Bjelyj Jar" am rechten Ufer des Tym-Flusses zwischen den Jurten Bolschoj und Malyj Kompas die Sandschichten mit Geröll und Geschiebe angefüllt. Endlich macht die Form des Reliefs in der Gegend des „Bjelyj-Jar" und der Jurten Pyli-Karamo den Eindruck einer Moränenlandschaft.

Zu tertiären Ablagerungen müssen auch die in der Entblössung „Tschernyj Jar“ unter der Moränenschicht festgestellten Schichten von gepresstem Torf und Lignit gerechnet werden, desgleichen die analogen Schichten in der Entblössung „Wyssokij Jar“ am linken Tymufer in der Nähe der Jurten Parabeli.

Die Pollenanalyse dieser Schichten hat folgende Resultate ergeben (s. Tabelle 1 и 2, S. 412).

Der Fund in diesen Schichten von Pollen breitblättriger Baumarten, einschliesslich *Pterocarya*, *Juglans*, *Fagus* sowie von *Ilex* und der Kiefer aus dem Subgenus *Haploxylon* (jedoch nicht *P. Cembra*) sprechen dafür, wie es auch für die tertiären Schichten am Wassjugan von Sukačev (6) gezeigt wurde, dass diese Ablagerungen ebenfalls schwerlich jünger, vielleicht aber auch älter als das Pliozän sind.

Kommission zur Erforschung des Quartärs.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Leningrad.

Eingegangen
d. 26. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Д. Е. Яншевский, Тр. Геол. ком., нов. сер., 131, 1915. D. Janiševskij, Mém. Com. géol., Nouv. série, livr. 131, 1915. [2] В. А. Хахлов, Изв. Зап.-сиб. геол. разв. упр., XI, 2, стр. 43, 1931. V. A. Chachlov, Bull. of the Geol. and Prosp. Service of West Siberia, XI, 2, p. 43, 1931. [3] В. Н. Сукачев, сб. „Экспедиции АН“, 1933, стр. 35, 1934. W. N. Sukačev, Sbornik „Expeditionen d. Akad. d. Wiss. UdSSR, 1933“. p. 35, 1934. [4] Б. Н. Городков, Химико-технический сборник, I, 2, стр. 254, 1925. B. N. Gorodkov, Chemisch-technisch. Sbornik, I, 2, p. 254. [5] В. А. Дементьев, Изв. Геогр. общ., **66** I, 1933, стр. 115. W. A. Dementjev, Ber. d. Geogr. Gesellsch., **66**, I, 1933, p. 105. [6] В. Н. Сукачев, ДАН, т. I, № 2-3, стр. 176, 1935. V. N. Sukačev, C. R. Acad. Sci. URSS, v. I, № 2-3, 1935.

БИОФИЗИКА

Академик П. П. ЛАЗАРЕВ и Л. Н. ФОРМОЗОВА

О ВЛИЯНИИ ОСВЕЩЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТЕНИЯХ

Вопрос о влиянии освещения на процессы, происходящие в растениях, имеет, помимо общего теоретического интереса для биофизики, большое практическое значение, связанное с проблемами сельского хозяйства.

В настоящей работе приведены некоторые результаты двухлетних исследований влияния цветного и белого освещения на рост гороха.

§ 1. Метод исследования. Для опытов применялся сортовой горох „Чудо Америки“, полученный с семенной контрольной станции Тимирязевской академии.

Для опытов горох проращивался в темноте на фильтровальной бумаге, смоченной дестиллированной водой.

На третьи сутки, после того как корень достигал длины около 1 см, растения переносились на пропарафинированный тюль, который погружался в раствор Кнопа, налитый в отдельные банки так, чтобы корни были в растворе. Раствор Кнопа содержал на литр воды 1 г азотнокислого кальция, 0.25 г сернокислого магния, 0.25 г кислого фосфорноки-

слого калия (KH_2PO_4), 0.12 г хлористого калия и следы полуторахлористого железа.

В каждой из банок, помещаемых в свет определенной яркости или под определенный светофильтр, находилось по 4 растения с корнями, опущенными в раствор. Эти растения исследовались одновременно. Проращивание продолжалось в течение 20 суток.

Банки покрывались деревянными ящиками высотой в 40 см; верхнюю часть ящиков составляли деревянные пластины с квадратными отверстиями разной величины (сторона 1 см, 4 см, 8 см), закрытыми матовым стеклом. Это расположение применялось при изучении влияния яркости освещения на процессы в растениях. Яркость освещения пропорциональна площади отверстия. Для изучения влияния цветности освещения верхние отверстия ящиков закрывались стеклянными светофильтрами, пропускавшими цветной свет в разных частях спектра (монохроматические светофильтры).

Над пластинами с отверстиями или над светофильтрами на расстоянии 40 см от банки с растениями помещалась электрическая лампа накаливания. Опыты с изучением влияния яркости велись при лампе в 1000 свечей. Опыты влияния цветности лучей — при лампе в 100 свечей.

В футлярах, окружающих растения, были устроены отверстия, допускавшие вентиляцию: температура внутри ящика была в течение опытов 25° С.

После 20-дневного роста растения вынимались из банок, обсушивались между листами фильтровальной бумаги и взвешивались. Затем производилось удаление воды при 115° до постоянного веса. Таким образом определялось процентное содержание воды. После этого растения сжигались, прокаливались, и после взвешивания находилось количество органического вещества и золы.

§ 2. Влияние яркости освещения на количество воды и органического вещества растения. Мы приведем прежде всего результаты изучения влияния яркости освещения I, выраженной через площадь отверстия в верхней стенке ящика на процент воды, для двух серий опытов.

Таблица 1 — Tabelle 1

1 серия — 1. Serie		2 серия — 2. Serie	
I	% содержание H_2O %-Gehalt an H_2O	I	% содержание H_2O %-Gehalt an H_2O
1	91.62	1	90.00
16	90.77	16	88.47
64	89.27	64	88.00

Мы находим понижение содержания воды с увеличением яркости освещения, причем процент содержания воды H выражается приближенно формулой

$$H = a - b\sqrt{I}, \qquad (1)$$

где a и b постоянные.

Результаты определения процентного количества органического вещества Z в зависимости от яркости освещения I приведены для двух

серий наблюдений в табл. 2, причем, на ряду с наблюденными значениями Z [Z (наб.)], приведены значения Z, вычисленные по формуле

$$Z = A + B\sqrt{I}. \qquad (2)$$

Эти значения в таблице обозначены как Z (выч.).

Таблица 2—Tabelle 2

1 серия $Z = 5.4 + 0.35\sqrt{I}$			2 серия $Z = 5.4 + 1.05\sqrt{I}$		
$\sqrt{I}$	Z (наб.) Z (beobachtet)	Z (выч.) Z (berechnet)	$\sqrt{I}$	Z (наб.) Z (beobachtet)	Z (выч.) Z (berechnet)
1	5.71	5.75	1	6.61	6.45
4	6.80	6.80	4	9.60	9.60
8	8.04	8.20	8	13.64	13.80

Мы видим, что совпадение результатов наблюдений и подсчетов по эмпирической формуле (2) весьма хорошее.

Интересно, что в 4 рядах наблюденнй для величины A [формула (2)] найдено одно и то же значение $A = 5.4$. Таким образом процент органического вещества в темноте всегда один и тот же для 4 серий наблюдений. Что касается влияния света, выражаемого коэффициентом B, то оно различно в разных сериях наблюдений. Это может зависеть от двух причин: или от различного влияния дестиллированной воды в первый период прорастания в темноте, или от количества полуторахлористого железа в кнопповском растворе. Это количество не было строго определено, и дальнейшие опыты должны выяснить влияние воды и полуторахлористого железа на коэффициент B.

§ 3. О влиянии цветности луча на содержание воды. В табл. 3 приведены результаты исследования влияния цветности лучей на количество воды.

Таблица 3—Tabelle 3

Цвет светофильтра Farbe des Lichtes	Красный Rot	Оранжевый Orange	Зеленый Grün	Синий Blau	Белый Weiss
% воды Wassergehalt in %	91.79	92.66	91.98	91.49	92.12

В пределах погрешностей наблюдений процент воды не изменяется при изменении цветности лучей, действующих на растение.

Нужно отметить, что общий вид растений, его длина, вес и цвет листьев обнаруживают ряд сложных изменений под влиянием изменений в цветности освещения.

Эти изменения были попутно изучены нами, но требуются еще дальнейшие опыты в этом направлении, и этим мы и будем заниматься в ближайшее время.

Лаборатория общей и физической химии
Факультета особого назначения Наркомзема.
Биофизическая лаборатория Всесоюзного института
экспериментальной медицины. Москва.

Поступило
10 II 1935.

ÜBER DEN EINFLUSS DER BELEUCHTUNG AUF EINIGE PROZESSE IN PFLANZEN

Von P. P. LAZAREV (LASAREFF), Mitglied der Akademie, und L. N. FORMOZOVA

Die Frage nach dem Einfluss der Beleuchtung auf die Vorgänge im Pflanzenkörper hat neben allgemein theoretischem Interesse für die Biophysik auch grosse praktische Bedeutung im Zusammenhang mit landwirtschaftlichen Problemen.

Vorliegende Arbeit enthält einige Resultate zweijähriger Untersuchungen über den Einfluss des farbigen und des weissen Lichtes auf den Wachstum der Erbse.

§ 1. Untersuchungsmethode. Für die Experimente wurde die Erbsensorte „Wunder Amerikas" verwandt; die Erbsen stammten aus der Samenkontrollstation der Timirjazewschen Akademie.

Bei den Experimenten wurden die Erbsen im Dunkel auf mit destilliertem Wasser befeuchtetem Fliesspapier zum Keimen gebracht. Am dritten Tage, sobald die Wurzel eine Länge von etwa 1 cm erreicht hatte, wurden die Keimlinge auf Stücke von paraffinierter Tülle übertragen, die in einzelne Glasgefässe mit Knopp'scher Flüssigkeit getaucht wurden, so dass sich die Wurzeln in der Flüssigkeit befanden. Die Knopp'sche Lösung enthielt auf 1 Liter Wasser: 1 g salpetersaures Kalzium, 0.25 g schwefelsaures Magnesium, 0.25 g saures phosphorsaures Kalium (KH_3PO_4), 0.12 g Chlorkalium und Spuren von Fe_2Cl_6.

Jedes Glas, welches einer Lichtquelle von bestimmter Lichtstärke ausgesetzt oder unter einen bestimmten Lichtfilter gestellt wurde, enthielt vier Keimlinge mit in die Flüssigkeit getauchten Wurzeln. Diese Pflanzen wurden gleichzeitig untersucht. Das Auswachsen wurde über 20 Tage ausgedehnt.

Über die Gläser wurden Holzkasten von 40 cm Höhe gestülpt; den oberen Teil eines solchen Kastens bildeten Holzplatten mit quadratischen Öffnungen von verschiedener Grösse (1 cm, 4 cm, 8 cm Seitenlänge), in welche eine matte Glasscheibe eingesetzt war. Diese Versuchsanordnung wurde bei der Untersuchung des Einflusses der Beleuchtungsintensität auf die in der Pflanze sich abspielenden Prozesse angewandt. Zwecks Untersuchung des Einflusses des farbigen Lichtes wurden die oberen Öffnungen des Kastens mit einem Lichtfilter versehen, der farbiges Licht verschiedener Teile des Spektrums hindurchliess (monochromatische Lichtfilter).

Über den Platten mit den erwähnten Öffnungen oder Lichtfiltern befanden sich — in einem Abstand von 40 cm vom Glas mit den Pflanzen — elektrische Lampen. Bei den Versuchen zur Prüfung des Einflusses der Lichtintensität wurde eine Lampe von 1000 Kerzen Lichtstärke benutzt, bei Versuchen mit farbigem Licht — Lampen von 100 Kerzen Lichtstärke.

Die über die Pflanzen gestülpten Kasten waren zwecks Ventilation mit Öffnungen versehen: die Temperatur im Inneren der Kasten betrug während der Versuche 25° C.

Nach 20-tägigem Wachstum wurden die Pflanzen aus den Gläsern hervorgeholt, mit Filtrierpapier getrocknet und gewogen. Danach wurde das Wasser bei 115° C entfernt, bis das Gewicht konstant blieb. Auf diese Weise wurde der Prozentgehalt an Wasser bestimmt. Darauf wurden die Pflanzen verbrannt, durchgeglüht, und durch erneutes Wiegen die Menge der organischen Substanz und der Asche ermittelt.

§ 2. Einfluss der Beleuchtungsintensität auf die Menge des Wassers und der organischen Substanz der Pflanze. Wir geben vor allem die Resultate der Untersuchungen über den Einfluss der Beleuchtungsintensität I, ausgedrückt durch die Oberfläche der Öffnung in der oberen Kastenwand, auf den Prozentgehalt an Wasser in zwei Versuchsserien an (Tabelle 1, S. 415).

Wir finden ein Sinken des Wassergehaltes mit zunehmender Beleuchtungsintensität, wobei der Prozentgehalt des Wassers (H) durch folgende Formel annähernd ausgedrückt werden kann:

$$H = a - b\sqrt{I}, \qquad (1)$$

wo a und b Konstanten sind.

Die Resultate der Bestimmung des Prozentgehalts an organischer Substanz Z in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität I sind für zwei Beobachtungsserien in der Tabelle 2 angeführt, wobei neben den beobachteten Werten von Z [Z (beobachtet)] auch die nach der Formel

$$Z = A + B\sqrt{I} \qquad (2)$$

berechneten Werte gegeben sind. Diese Werte sind in der Tabelle mit Z (berechnet) angegeben.

Wir sehen, dass die Resultate der Beobachtungen mit den Resultaten der Berechnung nach der empirischen Formel (2) gut übereinstimmen.

Bemerkenswert ist, dass in 4 Beobachtungsreihen ein und derselbe Wert $A = 5.4$ für die Grösse A [Formel (2)] ermittelt wurde. Der Prozentgehalt an organischer Substanz ist also für 4 Beobachtungsreihen im Dunkel stets der gleiche. Was den durch den Koeffizienten B ausgedrückten Einfluss des Lichtes anbetrifft, so ist derselbe in verschiedenen Beobachtungsserien verschieden. Das kann von zwei Ursachen abhängen: entweder vom ungleichen Einfluss des destillierten Wassers in der ersten Wachstumsperiode im Dunkel, oder von der Menge des Fe_2Cl_6 in der Knopp'schen Lösung. Diese Menge war nicht streng fixiert und weitere Versuche müssen den Einfluss des Wassers und des Fe_2Cl_6 auf den Koeffizienten B noch aufklären.

§ 3. Einfluss farbiger Lichtstrahlen auf den Wassergehalt. In der Tabelle 3 (S. 416) sind die Resultate der Untersuchungen über den Einfluss farbiger Lichtstrahlen auf die Wassermenge angeführt.

Die Veränderungen des Wassergehalts für verschiedener Farben der auf die Pflanze einwirkenden Strahlen gehen also nicht über die Fehlergrenzen hinaus.

Es sei bemerkt, dass das allgemeine Aussehen der Pflanze, ihr Wuchs, sowie Gewicht und Farbe der Blätter eine Reihe komplizierter Veränderungen unter dem Einfluss verschiedenfarbigen Lichtes zeigen. Diese Veränderungen wurden ebenfalls von uns untersucht, es sind aber noch weitere Versuche in dieser Richtung erforderlich, die wir in nächster Zeit auszuführen beabsichtigen.

Laboratorium für allgemeine und
physikalische Chemie der speziellen Fakultät
des Kommissariats für Landwirtschaft.
Biophysikalisches Laboratorium des Instituts
für experimentelle Medizin. Moskau.

Eingegangen
d. 10. II. 1935.

БИОФИЗИКА

Академик П. П. ЛАЗАРЕВ и Л. Н. ФОРМОЗОВА

О ВЛИЯНИИ ОСВЕЩЕНИЯ НА КОЛИЧЕСТВО ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТЕНИЯХ

В нашем предыдущем сообщении Академии Наук мы показали, что процентное количество воды H и процентное содержание органических веществ S в прорастающих в течение трех дней растениях (горох) могут быть в зависимости от яркости освещения I с достаточной точностью представлены следующими эмпирическими формулами

$$H = a_1 - b_1\sqrt{I}, \tag{1}$$

$$S = a_2 + b_2\sqrt{I}, \tag{2}$$

где a_1, b_1, a_2, b_2 — постоянные.

Цель настоящей работы — установление зависимости между b_1 и b_2.

Из формул (1) и (2) легко находятся процентное уменьшение количества воды ΔH по отношению H в темноте и процентное увеличение количества органических веществ ΔS по отношению S в темноте:

$$\Delta H = a_1 - H = b_1\sqrt{I}, \tag{3}$$

$$\Delta S = S - a_2 = b_2\sqrt{I}. \tag{4}$$

В табл. 1 приведены для двух серий опытов значения $\sqrt{I}$, выраженные в относительных единицах, значения H, S, ΔH и ΔS, а также величины $b_1\sqrt{I}$ и $b_2\sqrt{I}$, причем для одной серии опытов b_1 и b_2 положены равными 0.36 и в другой 1.1.

Таблица 1

I серия опытов						II серия опытов					
$\sqrt{I}$	H	S	ΔH	ΔS	$0.36\sqrt{I}$	$\sqrt{I}$	H	S	ΔH	ΔS	$0.10\sqrt{I}$
0	92.1	5.40	0.00	0.00	0.00	0	92.4	5.40	0.00	0.00	0.00
1	91.8	5.75	0.30	0.35	0.36	1	90.0	6.61	2.40	1.21	1.10
4	90.5	6.80	1.60	1.40	1.44	4	88.5	9.60	3.90	4.20	4.40
8	89.2	8.20	2.00	2.80	2.88	8	83.0	13.64	9.40	8.24	8.80

Мы видим, что в первой серии опытов с максимальной погрешностью в 17% процентные уменьшения воды ΔH и увеличения органических веществ ΔS равны друг другу и пропорциональны $\sqrt{I}$.

Во второй серии опытов отклонения получаются значительнее, причем выполняется та же зависимость, как и в первой серии.

Получающиеся при действии света органические вещества вытесняют воду, не увеличивая веса и сохраняя тот же объем, так что тургор тканей в среднем не изменяется.

Отсюда следует, что величина $(H + S)$ в пределах погрешности наблюдений остается постоянной и следовательно процентное количество золы остается приблизительно постоянным.

Таблица 2

	$\sqrt{I}$	0	1	4	8
$S+H$	I серия опытов . .	97.50	97.55	97.30	97.40
	II серия опытов . .	97. 8	96.61	98. 1	96.64

В табл. 3 приведено процентное содержание золы для первой серии опытов, определенное экспериментально и вычисленное по формуле $100-(H+S)$.

Таблица 3

$\sqrt{I}$	1	4	8
Содержание золы из опыта в %	2.52	2.42	2.70
Содержание золы из расчета $100-(S+H)$ в %	2.5	2.45	2.60

Таблица 4

$\sqrt{I}$	1	8
Средн. уд. вес	0.919	0.921

Процентное содержание золы остается постоянным. Так как содержание золы практически постоянно и $H+S$ постоянно, то удельный вес растения не должен зависеть от яркости света, при котором происходит выращивание растения.

Определения, сделанные при яркостях 1 и 8, показывают хорошее совпадение опыта с ожидаемым результатом.

Лаборатория общей и физической химии
Факультета особого назначения Наркомзема.
Биофизический отдел Всесоюзного института
экспериментальной медицины. Москва.

Поступило
10 II 1935.

BIOPHYSIQUE

DE L'INFLUENCE DE L'ÉCLAIRAGE SUR LA QUANTITÉ DE L'EAU ET DES SUBSTANCES ORGANIQUES DANS LES PLANTES

Par P. P. LAZAREV (LASAREFF), de l'Académie, et L. N. FORMOZOVA

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent d'après leurs expériences avec les pois américains („Miracle d'Amérique") que:

1) La diminution du pourcentage d'eau H en fonction de l'intensité d'éclairement I peut être exprimée par la formule

$$H = H_0 - b_1\sqrt{I}, \qquad (1)$$

H_0 et b_1 étant des constantes.

2) L'accroissement du pourcentage des substances organiques S s'exprime par la formule

$$S = S_0 + b_2\sqrt{I}, \qquad (2)$$

S_0 et b_2 étant des constantes.

3) Le pourcentage des substances minérales ne varie point avec l'éclairage.

4) Les valeurs b_1 et b_2 [formules (1) et (2)] restent identiques pour une même série d'expériences.

Laboratoire de Chimie générale et de Chimie physique de la Faculté spéciale du Commissariat d'Agriculture.
Section de Biophysique de l'Institut de Médecine expérimentale.
Moscou.

Manuscrit reçu le 10. II. 1935.

ГЕНЕТИКА

Р. П. СЕРЕБРОВСКАЯ и Н. И. ШАПИРО

ЧАСТОТА МУТИРОВАНИЯ АУТОСОМ В ЗРЕЛЫХ И НЕЗРЕЛЫХ ПОЛОВЫХ КЛЕТКАХ САМЦОВ *D. MELANOGASTER* ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ Х-ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 18 IV 1935)

В настоящем сообщении нами приводится предварительный материал, характеризующий частоту возникновения аутосомных летальных мутаций в зрелых и незрелых половых клетках взрослых самцов *D. melanogaster*, подвергавшихся воздействию Х-лучей. Зависимость частоты обнаружения мутаций, возникающих под действием Х-лучей, от возраста зачатковых клеток обсуждалась в ряде работ.

Так Гаррис [1] и Гансон и Гейс [2] независимо друг от друга показали, что частота возникновения сцепленных с полом летальных мутаций у облученных самцов понижается в потомстве, полученном через 12—14 дней после облучения (облучались незрелые половые клетки) по сравнению с потомством, полученным в первые 12—14 дней (облучены сперматозоиды). Гансон и Винкельман [3] обнаружили подобную же закономерность у видимых, сцепленных с полом мутаций. Меллер [4], облучая личинок и имаго, получил большой процент видимых мутаций у последних. Мур [5], облучая личинок и взрослых самцов, подтвердил данные Меллера о большей частоте обнаружения видимых сцепленных с полом мутаций у взрослых мух. Нейгауз [6], облучая взрослых самцов *D. melanogaster*, показал, что наряду с видимыми мутациями также и делеции чаще возникают в сперматозоидах, чем в незрелых половых клетках. Тимофеев-Ресовский [7] подтвердил данные, полученные в работах Гарриса и Гансон и Гейс по уменьшению частоты обнаружения летальных, сцепленных с полом мутаций, но не обнаружил подобной закономерности для видимых мутаций. Один из нас [8, 9] показал, что частота обнаружения аутосомных транслокаций в незрелых зачатковых клетках облученных самцов значительно ниже, чем в сперматозоидах. Для аутосомных летальных мутаций это понижение процента мутирования также имело место,

но статистической реальности оно не достигало. Сидоров [10], изучая частоту возникновения летальных аутосомных мутаций, не нашел различия в проценте мутаций зрелых и незрелых половых клеток самца.

На основании всех цитированных работ можно заключить, что частота обнаружения летальных сцепленных с полом мутаций уменьшается в незрелых половых клетках по сравнению с зрелыми. В этом сходятся все работавшие по данному вопросу авторы.

В отношении видимых, сцепленных с полом мутаций эта закономерность была обнаружена всеми исследователями, за исключением Тимофеева-Ресовского. Но фактический материал, полученный Тимофеевым-Ресовским, не может быть противопоставлен материалу исследований других авторов, изучавших этот вопрос как до, так и после опубликования работы Тимофеева-Ресовского [3, 4, 5, 6].

Фактический материал, которым располагает Тимофеев-Ресовский, недостаточно велик, в то время как данные, приводимые авторами, пришедшими к выводу о различной частоте обнаружения видимых, сцепленных с полом мутаций в зрелых и незрелых половых клетках самца, чрезвычайно обширны. Таким образом вопрос о меньшей частоте обнаружения видимых, сцепленных с полом мутаций в незрелых половых клетках по сравнению со сперматозоидами (подобно тому, как это имеет место и для летальных, сцепленных с полом мутаций) должен считаться решенным. Также может считаться установленным резкое уменьшение частоты обнаружения аутосомных транслокаций в незрелых половых клетках по сравнению со зрелыми.

В отношении аутосомных летальных мутаций подобная закономерность установлена не была. Поскольку аутосомные летальные мутации являются сборной группой, куда входят различные типы мутаций, в том числе и транслокации, данные, полученные по аутосомным летальным мутациям, находятся в несомненном противоречии с материалом, полученным по транслокациям.

К сожалению, работы, изучавшие влияние возраста зачатковых клеток на частоту обнаружения аутосомных летальных мутаций, не могут считаться окончательно решающими этот вопрос.

Целый ряд методических особенностей проведенных экспериментов, как это указывалось одним из нас [11], заставляли считать желательным переисследование данного вопроса. Это тем более необходимо в связи с тем, что то или иное понимание природы уменьшения частоты обнаружения мутаций в незрелых половых клетках по сравнению со зрелыми в значительной степени зависит от того, ведут ли себя аутосомные летальные мутации подобно сцепленным с полом или нет.

В настоящем исследовании нами изучалась частота возникновения летальных мутаций второй хромосомы облученных самцов *D. melanogaster*. Методика эксперимента сводилась к рентгенизации самцов $\frac{Cy}{+}$ в возрасте первых 5 дней по вылуплении. Облученные самцы скрещивались с виргинными самками $\frac{Cy}{+}$ (индивидуальные скрещивания). Из F_1 отбирались самцы $\frac{Cy}{+}$ и скрещивались опять с виргинными самками $\frac{Cy}{L}$ (индивидуальные скрещивания). В F_2 отбирались и скрещивались друг с другом самки и самцы $\frac{Cy}{+}$ (братья × сестры, внутри каждой культуры). В F_3 велся учет возникших леталей. Рентгенизованные самцы сидели в течение 6 дней с одними самками $\frac{Cy}{L}$, после чего перетряхивались в другие пробирки

к новым самкам, с которыми находились в течение 14 дней; затем были повторно переброшены в новые пробирки к новым самкам $\frac{Cy}{L}$, с которыми находились 6 дней.

Потомство первых самок $\frac{Cy}{L}$ дало возможность учесть в F_3 количество леталей, возникших во второй хромосоме при облучении сперматозоидов самцов $\frac{Cy}{+}$. Потомство самок, с которыми самцы сидели 14 дней, не учитывалось. Наконец, потомство последней группы самок $\frac{Cy}{L}$ дало возможность в F_3 учесть количество леталей, возникших в незрелых половых клетках облученных самцов.

Поскольку от каждого рентгенизованного самца прослеживалось до F_3 около 10—15 хромосом, применявшаяся нами методика гарантировала от смешения возникших при облучении во второй хромосоме леталей с леталями, изначально заражавшими взятую для эксперимента линию. Ввиду того, что анализировалась только одна из двух вторых хромосом (не *Cy*) и от каждого рентгенизованного самца до F_3 прослеживалось значительное число хромосом, то можно было быть уверенным, что в случае, если исходный самец был гетерозиготен по летали, то все его потомство в F_3 покажет летальное отношение. Такие культуры в подсчет не входили. Доза облучения самцов в 1-й серии эксперимента равнялась около 2000 r, тогда как во 2-й серии примерно 3000 r.

На таблице приводятся данные, полученные в обеих сериях эксперимента.

Частота мутирования второй хромосомы в зрелых и незрелых половых клетках самцов *Drosophila melanogaster*

Mutation Rate of the II Chromosome in Mature and Immature Germ-Cells of *D. melanogaster* Males

Возраст половых клеток в днях Age of germ-cells in days	1-я серия First series				2-я серия Second series			
	Число исследованных хромосом Number of chromosomes studied	Число обнаруженных леталей Number of detected lethals	Процент обнаруженных леталей $\pm m$ Percentage of detected lethals and its standard error	$M_{diff} \pm m_{diff}$	Число исследованных хромосом Number of chromosomes studied	Число обнаруженных леталей Number of detected lethals	Процент обнаруженных леталей $\pm m$ Percentage of detected lethals and its standard error	$M_{diff} \pm m_{diff}$
1— 6	569	125	21.97 ± 1.73	13.60 ± 2.56	262	79	30.15 ± 2.83	14.42 ± 4.78
20—26	227	19	8.37 ± 1.83		89	14	15.73 ± 3.86	

На основании приводимого в таблице материала можно заключить, что частота обнаружения аутосомных летальных мутаций в незрелых половых клетках ниже, чем в сперматозоидах. В обеих приведенных сериях различие в частоте мутирования зрелых и незрелых половых клеток статистически достоверно.

Наблюдаемое отличие обеих серий эксперимента в соотношении частоты обнаружения мутаций в зрелых и незрелых половых клетках (в первой серии примерно 3:1, тогда как во второй 2:1) статистически недостоверно. На это указывает в первую очередь относительно большая

величина ошибки процента мутаций, обнаруженного в незрелых половых клетках.

Материал, приводимый в настоящем сообщении, должен рассматриваться как предварительный. Целый ряд вопросов, связанных с различием в частоте обнаружения мутаций в зрелых и незрелых половых клетках, остается еще нерешенным. В частности неизвестно, за счет всех ли типов мутаций идет понижение частоты обнаружения аутосомных летальных мутаций. Поскольку летальные мутации представляют собой сборную группу, не исключена возможность, что наблюдаемое понижение идет исключительно или преимущественно за счет определенного типа мутаций (например хромосомных аберраций). Затем невыяснено, пропорционально ли уменьшение частоты мутирования в незрелых половых клетках по сравнению со зрелыми в половой хромосоме и аутосомах. Ответ на оба поставленные вопроса может быть дан только в результате более детального анализа материала. Этот анализ проводится нами в настоящее время и будет опубликован позднее. В связи с этим мы откладываем и обсуждение вопроса о возможной причине уменьшения частоты обнаружения мутаций в незрелых половых клетках по сравнению со сперматозоидами. Укажем лишь, что из целого ряда разнообразных объяснений, дававшихся наблюдаемому явлению различными авторами, некоторые должны быть отвергнуты уже на основании публикуемого материала. Так, объяснение уменьшения частоты обнаружения мутации в незрелых половых клетках исключительно за счет так называемого зачаткового отбора должно быть оставлено. Если в отношении летальных, сцепленных с полом мутаций такое предположение было законно, то для аутосомных мутаций оно не годится. Это не значит, что мы целиком отбрасываем возможность существования зачаткового отбора для случаев летальных мутаций сцепления с полом, но во всяком случае не им одним объясняется понижение частоты обнаружения мутаций в незрелых половых клетках облученных самцов *D. melanogaster*. Точно так же нам кажется маловероятным объяснение, даваемое Муром [5], который видит причину уменьшения обнаружения мутаций в незрелых половых клетках в стерильности особей, несущих мутации, а также в уменьшении темпов размножаемости мутантных клеток по сравнению с клетками неизмененными. Опять-таки это предположение было законно для мутаций, сцепленных с полом, которые имеют возможность выявляться у самцов в незрелых половых клетках в момент своего возникновения (*Y*-хромосомы не содержат аллельных генов), но для аутосомных мутаций подобная возможность исключена, и поэтому ее нельзя принять в качестве объяснения уменьшения частоты обнаружения мутаций в незрелых половых клетках по сравнению со зрелыми.

Вывод

В работе показано уменьшение частоты обнаружения аутосомных летальных мутаций в незрелых половых клетках по сравнению со зрелыми у взрослых самцов *D. melanogaster*, облученных *X*-лучами.

Лаборатория генетики Института зоологии
Московского государственного университета.

Поступило
18 IV 1935.

GENETICS

THE FREQUENCY OF MUTATIONS INDUCED BY *X*-RAYS IN THE AUTOSOMES OF MATURE AND IMMATURE GERM-CELLS OF *DROSOPHILA MELANOGASTER* MALES

By R. I. SEREBROVSKAJA and N. I. ŠAPIRO

(*Communicated by A. A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 18. IV. 1935*)

In the present paper preliminary data are given characterizing the frequency of lethal autosomal mutations induced by X-rays in mature and immature germ-cells of adult males of *D. melanogaster*. The dependence of the mutation frequency upon the age of the X-rayed germ-cells was discussed in a series of works. Thus, Harris (1) and Hanson and Hays (2) have independently shown that the frequency of sex-linked lethal mutations detected in the offspring of an X-rayed male is lower in the offspring obtained 12—14 days after the treatment (immature germ-cells treated) than in the offspring obtained during the first 12—14 days (spermatozoa treated). Hanson and Winkelman (3) found the same regularity in the case of visible sex-linked mutations. Muller (4) X-rayed larvae and adult flies and obtained a higher percentage of visible mutations in the latter. Moore (5) likewise *X*-rayed larvae and adult flies and confirmed Muller's data concerning the higher percentage of visible sex-linked mutations detected in adult flies. Neuhaus (6) X-rayed adult males of *D. melanogaster* and showed that not only do visible mutations arise more often in spermatozoa than in immature germ-cells, but that this is also true in case of deletions. Timofeeff-Ressovsky (7) confirmed the data obtained by Harris and Hanson and Hays concerning the decrease in the frequency of detected sex-linked lethals, but did not find that to be the case in respect of visible mutations. One of the present writers (8, 9) showed that the frequency of translocations detected in immature germ-cells of treated males is considerably lower than in spermatozoa. The same picture was observed in respect of autosomal lethals, but the difference was in this case a little below statistical significance. Sidorov (10) studied the mutation rate of autosomal lethals, but found no difference between the percentage of mutations in the mature and immature germ-cells of the male.

On the basis of all the above-mentioned works it may be concluded that the frequency of sex-linked lethal mutations is lower in immature germ-cells than in mature ones. All the authors who worked on this problem are unanimous in this respect. In case of visible sex-linked mutations the only investigator that did not observe a similar decrease in immature germ-cells was Timofeeff-Ressovsky, but his material cannot be compared with the corresponding material of other authors (both those that worked before and after him) (3, 4, 5, 6). The material of Timofeeff-Ressovsky is not large enough, whereas the material obtained by other authors, who found a difference in the frequency of visible sex-linked mutations in mature and immature male germ-cells, is very extensive. Thus the question concerning the lower frequency of sex-linked visible mutations in immature germ-cells (as compared with that in the spermatozoa) seems also to be solved in the same direction, as in the case of sex-linked lethals. The same is true for the frequency of translocations, which is evidently much lower in immature than in mature germ-cells.

No such regularity was as yet established in respect of autosomal lethal mutations. As this group is of a heterogeneous nature and includes among other types of mutations also translocations, the data obtained on autosomal lethal mutations are obviously at variance with the corresponding material on translocations. However, the works devoted to the study of the influence of the age of the germ-cells on the frequency of autosomal lethal mutations cannot be regarded as a sufficient basis for solving this question. One of the present writers ([11]) has pointed out a number of technical peculiarities of the problem, which, we think, render it necessary to reinvestigate the whole question. The question whether autosomal lethal mutations show the same decrease of mutation rate in immature germ-cells (in comparison with that in the mature ones) as do sex-linked mutations, is also highly significant for our understanding of the nature of this decrease in general.

In the present work we studied the frequency of lethal mutation in the II chromosome of X-rayed males of *D. melanogaster*. The experiment was carried out according to the following plan. Males of the structure $\frac{Cy}{+}$ were X-rayed at the age below 5 days after emergence. After the treatment they were individually crossed with virgin $\frac{Cy}{L}$ females. In the F_1 $\frac{Cy}{+}$ males were selected and these males were individually crossed likewise to virgin $\frac{Cy}{L}$ females. In the F_2 $\frac{Cy}{+}$ males and females were selected and intercrossed by close inbreeding, sibs from one culture being used. The number of lethals was registered in the F_3. The treated males were kept for 6 days with $\frac{Cy}{L}$ females; after that they were transferred into new vials containing new females, where they were kept for 14 days more; and lastly, they were once more transferred into new vials with new $\frac{Cy}{L}$ females and left there again for 6 days. The offspring of the first group of females made it possible to count in the F_3 the lethals which arose in the X-rayed spermatozoa. The offspring of the second group of females (where the males were kept during 14 days) was not recorded. Finally, the offspring of the last group of females made it possible to count in the F_3 the lethals which arose in the immature germ-cells of the X-rayed males. From each treated male 10—15 chromosomes were followed to the F_3, and that served as a guarantee against the possible confusion between the lethals which arose in the II chromosome as a result of the treatment and such as could have been already present there before the beginning of the experiment. As only one of the two II chromosomes of the treated males was studied (the non-curly one) and as from each such male a considerable number of chromosomes was followed to the F_3, it is evident that if such a male was heterozygous for a lethal all its offspring would show lethal ratios in the F_3. Such cultures were excluded from the counts. The dosage given to the males was in the first series equal approximately to 2000 r, in the second approximately to 3000 r. The results obtained in both series are included in the following table (see p. 423).

On the basis of the material summarized in the above table it may be concluded that the frequency of autosomal lethal mutations is lower in immature germ-cells than in mature ones. In both the series the difference between the mutation rate in mature and immature germ-cells is statistically real. The difference observed between the two series in respect of the

ratio of the mutation frequency in mature and immature germ-cells (approximately 3:1 and 2:1 in the first and second series respectively) is statistically insignificant; this can be most easily seen from the relatively high standard errors of the percentage of mutations detected in immature germ-cells.

The material presented in this work must be regarded as preliminary. A whole series of questions concerning the difference in the mutation rate in mature and immature germ-cells remains unsolved. In particular, it is unknown whether the decrease in the frequency of autosomal lethals is caused by a corresponding decrease in all the types of mutations included in this group. As this group is heterogenous, the possibility is not excluded that the observed decrease is caused exclusively or mostly by a decrease only in one definite type of mutations (for example, chromosome aberrations). Further, it is not clear whether the decrease of the mutation rate of the autosomes in immature germ-cells (as compared with mature ones) is proportional to a similar decrease observed in the sex chromosome. Both these questions may be answered only after a more detailed analysis of the material is undertaken. Such an analysis is being carried on by the writers and will be published later on. In view of the latter circumstance we postpone also the discussion of the possible causes of the decrease of the mutation rate in immature germ-cells. It may nevertheless be pointed out here that some of the explanations of this phenomenon which were given by previous authors must be rejected on the basis of the material given in the present paper. Thus, the explanation of the decrease of mutations detected in immature germ-cells which is based exclusively on the so-called germinative selection must be evidently abandoned. Although such an explanation seemed justified in the case of sex-linked lethals, it cannot be applied to autosomal mutations. That does not mean, of course, that we completely exclude the possibility of germinative selection in the case of sex-linked lethal mutations, but germinative selection cannot be the only cause of the decrease in the percentage of mutations detected in immature germ-cells of X-rayed males of *D. melanogaster*. The explanation given by Moore (5) seems to us also rather improbable. Moore attributes the decrease of the percentage of mutations detected in immature germ-cells to the sterility of the individuals carrying these mutations and to the decrease in the rate of reproduction of mutant cells as compared with the normal ones. This supposition is justified for sex-linked mutations which have the opportunity to manifest themselves in the males (no allels being present in the *Y*-chromosome), but in the case of autosomal mutations such a possibility is excluded and cannot be therefore taken as a basis for the explanation of the decrease of the mutation rate in the immature germ-cells as compared with the mature ones.

Summary

The present work shows a decrease in the percentage of autosomal lethal mutations detected in immature germ-cells of adult X-rayed males of *D. melanogaster*, as compared with that observed in the mature ones.

Laboratory of Genetics, Zoological Institute,
Moscow State University.

Received
18. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] B. B. Harris, Journal of Heredity, v. 20, 1929. [2] F. B. Hanson and F. Heys, American Naturalist, v. 63, 1929. [3] F. B. Hanson and E. Winkelman,

Journal of Heredity, v. 20, 1929. [4] H. J. Muller, American Naturalist, v. 64, 1930. [5] W. G. Moore, Genetics. v. 19, 1934. [6] М. Е. Нейгауз, Биологический журнал, т. III, 1934. [7] Н. В. Тимофеев-Ресовский, Журнал экспериментальной биологии, т. VI, 1930. [8] Н. И. Шапиро, Журнал экспериментальной биологии, т. VII, 1931. [9] Н. И. Шапиро и М. Е. Нейгауз, Биологический журнал, т. II, 1933. [10] Б. Н. Сидоров, Журнал экспериментальной биологии, т. VII, 1931. [11] Н. И. Шапиро, Биологический журнал, т. II, 1933.

ГЕНЕТИКА

С. Г. ЛЕВИТ

СЦЕПЛЕННЫЕ С ПОЛОМ ГЕНЫ ЧЕЛОВЕКА
(В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ДОМИНАНТНОСТИ)

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 18 IV 1935*)

В литературе описано около 30 генов человека, сцепленных с полом, причем подавляющее большинство из них трактуется как рецессивные. Это обстоятельство используется некоторыми авторами для доказательства того, что вообще мутантные гены человека, как и аналогичные гены большинства других видов, являются, как правило, рецессивными. Однако, более или менее внимательный просмотр соответствующего материала без особого труда обнаруживает, что большинство описанных под этим названием генов нет основания трактовать подобным образом. Основная ошибка, которая при этом допускается, — это смешение рецессивных сцепленных с полом генов с доминантными аутосомными генами, ограниченными мужским полом.

Надлежало поэтому выработать критерий для дифференциации двух последних категорий генов. В качестве такового мы взяли факт отсутствия у мужчин-обладателей этого признака сыновей, обладающих тем же признаком, причем число последних должно быть не менее 9. Лишь в этом случае вероятность аутосомного наследования (называемого нами PA) становится достаточно малой $\left(\frac{1}{2^9}\right)$. Для утверждения же, что гены, сцепленные с полом, рецессивны, указанного критерия, само собой разумеется, недостаточно, как недостаточно и того, что в нескольких наблюденных семьях у женщин-гетерозигот его наблюдать не удалось. Недостаточность последнего обстоятельства вытекает из возможности случайного непроявления у ограниченного числа женщин-гетерозигот доминантного гена,* что особенно нужно иметь в виду вследствие возможности частичного ограничения данного признака мужским полом.**

Для убедительного вывода о рецессивности сцепленного с полом гена требуется поэтому поголовное обследование достаточно большой популяции, причем отношение среди носителей признака между мужчинами и женщинами должно быть равно $q:q^2$ (подобные данные имеются только в отношении дальтонизма). В случае если при этом женщин обнаруживается больше, чем q^2, следует думать о частичном доминировании данного сцепленного с полом гена. В случае же обратном (т. е. тогда,

* Факт крайней вариабильности гетерозигот по доминантным генам человека разобран в работе С. Г. Левита „Проблема доминантности у человека".

** Более частое ограничение доминантных патологических генов мужским полом, в сравнении с женским, по имеющимся у меня данным, повидимому, можно считать весьма вероятным и ждет еще своего объяснения.

когда женщин меньше, чем q^2), можно допустить частичное ограничение мужским полом. Здесь же следует указать, что в случае полного ограничения мужским полом отличить доминантный сцепленный с полом ген от рецессивного не представляется возможным. Такие гены я предлагаю называть неопределенными.

Просмотрев с точки зрения вышеизложенных критериев гены человека, описанные как сцепленные с полом, я пришел к заключению, что лишь 11 из них можно считать в этом смысле (т. е. в смысле локализации их в *X*-хромосоме) убедительными, причем в отношении доминантности их можно разделить на 4 группы.

I. Неопределенные гены

Сюда отнесены гены, проявление которых у женщин до сих пор не удалось наблюдать ни в гетерозиготе, ни в гомозиготе. Таковыми являются:

1) Гемофилия. Ни одного случая наличия этого признака у женщин нам до сих пор неизвестно, хотя соответствующие браки, от которых нужно было ожидать гомозиготных женщин, повидимому имели место. Данные Шлессмана о межуточном проявлении гемофилии у женщин-гетерозигот не могли быть подтверждены в нашем институте (Фрейдберг).

2) Гемералопия (куриная слепота), сопровождаемая близорукостью. Чрезвычайно редкая аномалия.

3) Своеобразная форма колобомы (недостаток радужной оболочки), сопровождаемая глаукомой и заканчивающаяся слепотой. Описана Франк-Каменецким в б. Иркутской губернии. Редкое заболевание.

Сравнительно столь большое число неопределенных генов объясняется, вероятнее всего, малочисленностью изученного материала. Не исключена, в частности, возможность того, что с увеличением числа наблюденных случаев удастся обнаружить описанные аномалии у женщин-гетерозигот, и тогда некоторые из этих аномалий перейдут в группу IV.

II. Рецессивные гены

Сюда отнесены гены, проявляющиеся в гомозиготе, но не дающие проявления в гетерозиготе. Таковыми являются:

1) Megalocornea (большая роговая оболочка глаза). В одной родословной (Гренгольм) этот признак отмечен у женщин-гомозигот. Сказать с уверенностью, что у гетерозигот признак этот не проявляется, в виду большой редкости этого заболевания еще нельзя.

2) Ichthyosis vulgaris (своеобразная аномалия ороговения кожи). Описано 10 случаев (см. Орель). В одном из них признак проявился у двух, повидимому, гомозиготных женщин. Однако, и в данном случае нельзя еще с уверенностью говорить о полной рецессивности, поскольку и здесь число описанных случаев сравнительно невелико. Кроме того необходимо указать, что фенотипически совершенно такое же заболевание наследуется как признак доминантный.

III. Межуточные гены

Сюда мы относим гены, дающие ясно выраженный эффект в гомозиготе и межуточное проявление в гетерозиготе. Таковым является дальтонизм, межуточное проявление которого у женщин-гетерозигот недавно

доказано Виландом. Вопрос о том, обусловлены ли разные формы дальтонизма двумя аллелями или двумя генами, локализованными в разных точках X-хромосомы, следует пока оставить открытым. Имеются, кстати, указания на возможность проявления дальтонизма у отдельных женщин-гетерозигот.

IV. Частично условно-доминантные гены

Сюда отнесены гены, дающие хотя бы в небольшой части случаев проявление у женщин-гетерозигот. Гомозиготы по этим генам неизвестны. Таковыми являются:

1) Атрофия зрительного нерва (болезнь Лебера).

2) Сложная аномалия, выражающаяся в отсутствии потовых желез (ангидроз), отсутствии зубов и дефектах оволосения (Тадани, Робертс).

3) Описанная Сименсом особая форма ороговения кожи keratosis follicularis spinulosa cum ophiasi. Подобным же образом Сименс трактует случай Ламери.

4) Отсутствие центральных резцов (Хескинс).

5) Нистагм (дрожание глаз). В литературе принято различать между нистагмом, обусловленным рецессивным сцепленным с полом геном, с одной стороны, и доминантным аутосомным, с другой. Ленц считает, что это 2 аллеля (рецессивный и доминантный) одного и того же сцепленного с полом гена. Помимо того, он допускает, не приводя в пользу этого никаких аргументов, существование 3-го аллеля (рецессивного), дающего в то же время альбинизм. Точка зрения Ленца, отрицающего аутосомное наследование нистагма вообще, мне представляется совершенно неубедительной, поскольку имеется довольно много (см. напр. Хеммес) случаев наследования от отца к сыну. С другой стороны, я считаю не вполне убедительным деление нистагма на рецессивный, сцепленный с полом, и на аутосомный, поскольку среди родословных, долженствующих иллюстрировать второй способ наследования, довольно часто имеет место очень низкий PA (в материале напр. Хеммеса мне удалось найти родословные, трактуемые им как аутосомные, с PA, равным $\frac{1}{2^9}$ и даже $\frac{1}{2^{11}}$).

Помимо того, в родословных, трактуемых обычно как сцепленные с полом рецессивные, имеются единичные случаи наличия этого признака у женщин-гетерозигот. Я поэтому склонен думать, что существует две формы нистагма, причем одна из них обусловлена условно-доминантным, сильно вариирующим (у женщин) в своем проявлении геном, сцепленным с полом, а другая — геном аутосомным, причем из второй группы перейдут в первую случаи с низким PA. Вопрос этот требует добавочных исследований. Во всяком случае, существование условно-доминантной, сцепленной с полом формы наследования нистагма мне представляется крайне вероятным.

Все остальные случаи, описанные в литературе как сцепленные с полом, не удовлетворяют выше выставленному требованию (их PA значительно больше $\frac{1}{2^9}$).

Подводя итог вышеизложенному, мы видим таким образом, что существующее в литературе воззрение о рецессивности подавляющего большинства сцепленных с полом генов явно неправильно; скорей наоборот: действительно рецессивные сцепленные с полом гены представляют собой явное меньшинство.

Необходимо также подчеркнуть, что рецессивные гены, локализованные в X-хромосоме, гораздо легче заметить, чем аналогичные доми-

нантные (последние довольно легко смешать с генами аутосомными). Эта возможность должна особенно приниматься во внимание после недавнего открытия Дарлингтоном и Коллером возможности кроссинг-овера между *X* и *Y*-хромосомами у млекопитающих.

Особого обсуждения требует вопрос относительно хорошего проявления указанных выше генов (группы I и IV) у мужчин и о резко уменьшенном их проявлении у женщин. Это обстоятельство находит свое простое объяснение в том факте, что эффект сцепленного с полом гена у мужчины адекватен таковому у женщины-гетерозиготы. Что же касается проявления гена у женщин-гетерозигот, то оно не должно отличаться от такового по аутосомным генам у обоих полов. Но в этом отношении мы имеем полную аналогию: в обеих этих группах мы видим довольно редкое проявление „доминантных" генов в гетерозиготе.

Изложенные выше данные являются таким образом подтверждением гипотезы доминантности у человека, развитой автором.

За ценные критические замечания автор выражает благодарность Г. Г. Мёллеру.

Медико-биологический институт
им. М. Горького.
Москва.

Поступило
18 IV 1935.

GENETICS

SEX-LINKED GENES IN MAN

(THEIR RELATION TO THE PROBLEM OF DOMINANCE)

By S. G. LEVIT

(*Communicated by A. A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 18. IV. 1935*)

The great majority of the 30 odd sex-linked genes of man described in the literature are considered to be recessive. Their recessiveness has been cited by some authors as a proof of the fact that mutant genes in man, as well as in most other species, are as a rule recessive. But a more or less detailed analysis of the relevant information has clearly shown that there are no grounds for accepting the above premise. The principal error has been failure to differentiate recessive sex-linked genes from autosomal dominants limited to the male sex. As a criterion for the differentiation of these classes we have taken absence of this trait in the sons of fathers carrying it, when such sons have been not less than nine. In this case the probability of autosomal inheritance (which we will call *PA*) is sufficiently small ($\frac{1}{2^9}$). In order to affirm the recessiveness of such a gene we must have more than the absence of this trait in female heterozygotes in some observed families, because the absence of such affected females may be the result of an occasional non-expression of the dominant gene in the female heterozygote.* We must especially consider this point because of the possibility of partial limitation of the trait to the male sex.**

To prove that a sex-linked gene is recessive, a thorough investigation of a large population is necessary. The ratio of the male to female bearers

* The extreme variability of the heterozygotes of the dominant genes of man has been analysed by the writer in another paper, „Dominance in Man".

** The more frequent limitation of dominant pathological genes to the male sex seems to be strongly indicated by certain data of my own. This phenomenon is yet to be explained.

of this trait must be $q:q^2$ (such data have been obtainsd only for colour-blindness). In case the proportion of females is over q^2, we must conclude that partial dominance of the sex-linked gene is present. When the proportion of females is less than q^2, we must assume partial limitation to the male sex. In case of complete limitation to the male sex, it is impossible to differentiate dominant sex-linked genes from the recessive. I propose to call these „indeterminates".

Considering the human genes described as sex-linked from the above point of view, I have found that only eleven of them may be considered rather definitely sex-linked. With respect to dominance, these may be divided into 4 categories.

I. Indeterminate Genes

These are genes which have not yet been observed either in heterozygous males or heterozygous females. These comprise:

1. Hemophilia. We do not know as yet of the existence of this trait in women, though matings from which we could expect homozygous women have apparently taken place. The data of Schloessmann concerning intermediate expression of hemophilia in women could not be confirmed in our Institute (Freidberg).

2. Hemeralopia accompanied by myopia. This is a very rare anomaly.

3. A special form of coloboma (deficiency of the iris) followed by glaucoma and ending in blindness. This was described in the Irkutsk district by Frank-Kameneckij. A rare character.

The comparatively high number of indeterminate genes may be probably explained by the small amount of material investigated. The possibility is not excluded that when more cases have been observed the anomalies here mentioned will be found in heterozygote females, so that some of the characters described here will then belong to group IV.

II. Recessive Genes

These affect homozygous females but, as far as is known, are unexpressed in the heterozygotes. The known cases are:

1. Megalocornea. This trait has been noted in female homozygotes in one pedigree (Grönholm). We cannot be certain that the trait is not expressed in heterozygotes, as it is a very rare disease.

2. Ichthyosis vulgaris. About 10 cases have been described (see Orel). In one of them this trait appeared in two apparently homozygous women. We cannot be certain of its complete recessiveness because the number of cases investigated is small. It should be pointed out that the same disease is sometimes inherited as a dominant autosomal trait.

III. Intermediate Genes

The same as group II but also showing to a certain extent in heterozygous females.

Here we include colour-blindness, the intermediate expression of which in female heterozygotes was recently shown by Wieland. Whether various forms of colour-blindness are due to two allels or to two genes having different loci in the *X*-chromosome should be as yet left undecided. There are also indications of a possible full expression of colour-blindness in some female heterozygotes.

IV. Conditionally dominant Genes

Here we include those genes which have a definite pathological effect at least in certain cases in hetorozygous females. The behaviour of the gene in homozygous condition is not yet known. These comprise:

1. Atrophy of the optic nerve (Leber's disease).

2. A complicated anomaly consisting in the absence of sweat glands (anhydrosis), the absence of teeth, and defects of hair (Thadani, Roberts).

3. A special form of ichthyosis described by Siemens as „keratosis follicularis spinulosa cum ophiasi". In the same manner Siemens regards the case of Lameris.

4. The absence of the central incisors (Huskins).

5. Nystagmus. In the literature nystagmus caused by a recessive sex-linked gene and that caused by an autosomal dominant are differentiated. Lenz censiders them to be two allels (recessive and dominant) of one sex-linked gene. Moreover, he assumes the existence of a third recessive allel which simultaneously causes albinism. I do not consider Lenz's argument convincing, because he denies the autosomal inheritance of nystagmus, while, we have many cases of inheritance from father to son (see Hemmes). On the other hand, I do not find convincing the differentiation of recessive sex-linked and dominant autosomal nystagmus, since among the pedigrees illustrating the second mode of inheritance we often find a very low *PA* (in the data of Hemmes, for instance, I found pedigrees, considered to be dominant autosomal, which had a *PA* equal to $\frac{1}{2^9}$ or even $\frac{1}{2^{11}}$ Moreover, in pedigrees usually considered to be recessive sex-linked, there are some cases of inheritance of the trait in female heterozygotes. I am therefore inclined to believe that there are two forms of nystagmus, one of them due to a conditionally dominant sex-linked gene considerably varying in its expression, and the second due to an autosomal dominant gene. These cases having a very low *PA* usually considered dominant autosomals should be classed as belonging to the first group. This question needs further investigation. In any case the existence of a conditionally dominant sex-linked form of inheritance of nystagmus seems very probable.

None of the other cases described as sex-linked in the literature satisfy oyr criterion, because their *PA* is in all cases considerably higher than $\frac{1}{2^9}$.

Thus, it is seen that the supposition that the majority of sex-linked genes are recessive is quite incorrect. Recessive sex-linked genes are actually in the minority.

It should be emphasized that it is much easier to recognize recessive genes localized in the *X*-chromosome than the analogous dominants, since the latter might easily be confused with autosomal genes. This is especially important because of the recent discovery of Darlington and Koller concerning the possibility of crossing over between the *X*- and *Y*-chromosomes of mammals.

The problem of marked expression of the genes of groupings I and IV among males and of reduced expression among heterozygous females requires special consideration. This could be explained by the fact that the male carrying the gene in question in his *X*-chromosome is most nearly comparable to a homozygous female and therefore he has a strong penetrance. But a female heterozygous for a conditionally dominant sex-linked

gene must behave as a heterozygote for an autosomal gene, the latter, as we have shown, having rather poor penetrance.

The data which have been presented thus confirm the hypothesis of dominance in man proposed by the writer.

Acknowledgement is made to Dr H. J. Muller for his valuable criticism.

Maxim Gorky Medico-Biological
Research Institute.
Moscow.

Received
18. IV. 1935.

ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

В. Н. НИКИТИН

К ФИЗИОЛОГИИ СЕКРЕЦИИ МОЛОКА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 21 II 1935*)

Данное сообщение является частью комплексной работы, направленной на изучение биохимических и физиологических процессов в молочной железе крупного рогатого скота в различных ее функциональных состояниях.

Производилось исследование, за счет каких составных частей крови, притекающей к молочной железе (вымени) коровы, происходит формирование органической части молока.

Из предыдущих работ в этом направлении, указанном для изучения физиологии органов еще Клодом Бернаром, интересно исследование Кауфмана и Магнера (1). Сравнивался состав венозной крови v. jugularis и v. subcutanea abdominis.

Было установлено: a) почти полная одинаковость количества глюкозы в обеих венах у нелактирующих коров; b) уменьшение (на 9—26 мг %) глюкозы в v. mammarica при лактации; c) некоторое усиление поглощения глюкозы из крови после возбуждения вымени доением или сосанием (значение рефлекторной фазы); d) повышение содержания глюкозы из крови в период рефлекторной фазы, объясняемое авторами повышенным распадом гликогена в печени.

Последнее положение не было подтверждено работой Кронахера (2).

Аксенова (3), сравнивая состав крови из art. carotis и v. subcutanea abdominis у коз, подтвердила работу Кронахера, установив разницу между артериальной и венозной кровью во время покоя в 4—12 мг % глюкозы и во время лактации — в 13—39 мг %. Рёман (4) установил разность между артериальной и венозной кровью вымени в 10 мг % глюкозы. Это давало 4.5% лактозы в молоке.

Менге, Блатервик и Кари (5) нашли, что в вымени происходит распад фосфатидов; отщепленные жирные кислоты дают жир молока. Кровь в v. subcutanea abdominis обогащается неорганическим фосфором (распад фосфатидов). Органический фосфор в v. subcutanea abdominis уменьшается. Во время первого месяца лактации содержание фосфатидов в плазме крови повышается и держится на высоком уровне до конца лактации.

Кари (6) исследовал изменения аминокислотного состава притекающей и оттекающей от вымени крови. Он нашел падение аминокислот в v. subcutanea abdominis на 0.97 мг %. Это давало при протекании в 1 минуту через молочную железу 3.5 л крови — 3.2% белка в молоке.

Изменения каталазы и резервной щелочности в крови art. carotis и v. subcutanea abdominis установлены Аксеновой (3).

В настоящей работе сделана попытка одновременного сравнения некоторых главнейших составных частей крови в v. jugularis и v. subcutanea abdominis у нелактирующих и лактирующих коров.

В некоторых случаях (остаточный азот, белок, глюкоза, липоидный фосфор, большая часть определений липидов) исследовался состав целой крови, в других (неорганический фосфор, часть определений липидов изредка глюкозы) для анализа бралась сыворотка.

Определение остаточного азота производилось по Бангу ([6]), с теми изменениями, однако, что для анализа брался 1 см³ крови и осаждение белков производилось трихлоруксусной кислотой (20%). Общий азот определялся микрокьельдалем по Бангу ([7]); глюкоза — по Хагедорну и Иенсену ([8]).

Определение липоидного фосфора производилось комбинированным методом — сжигание и экстрагирование липоидов крови по Блору ([10]), колориметрическая реакция с фосфором — по Фиске и Суббарову ([11]). Для анализа липидов употреблялась методика Банга-Пинкуссена ([12]), исследование неорганического фосфора — по Фиске-Суббарову-Брауштейну ([13]).

У давно нелактирующих коров была установлена почти полная идентичность состава крови в v. jugularis и v. mammarica. Это ясно из табл. 1.

Таблица 1 — Table 1

Состав крови из v. jugularis и v. subcutanea abdominis у нелактирующих коров

Composition of Blood from Jugular and Subcutaneous Abdominal Veins of Cows not In-Milk

Test	Inorganic phosphorus (mg. %)		Lipoid phosphorus (mg %)		Lipides (mg %)		Total N (in terms of protein) %		Residual N (mg %)		Glucose (mg %)	
	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica
1) „Beta", 9 years, not in-milk for 2 years and 6 months, test May 14, 1934, 10 a. m. . . .	2.05	2.00	14.13	14.13	816	816	16.5	16.6	45.7	44.8	79	79
	2.00	2.00	14.13	14.13	816	816	16.6	—	44.8	45.7	79	79
2) No „121", 10 years, not in-milk for 40 days,** test June 20, 1934, 8.40 a. m.					836*	836*						
	2.73	4.21	19.51	19.48	510	522	2	2	47.6	49.0	75	79
	2.75	4.17	19.51	19.48	—	522	2	2	51.8	53.2	75	79
3) „Amerikanka" 10 years, not in-milk for 1 year and 6 months, test June 25, 1934, 8 a. m. . . .	3.63	3.63	19.04	19.04	534	534	16.97	16.97	58.8	60.2	82	82
	3.63	3.63	19.04	18.18	493*	493*	—	16.97	61.6	60.2	82	82

Как видно из этих данных, только в одном из трех случаев имеется заметная разность состава крови в обеих венах. Именно, у коровы № 121, прекратившей лактацию за 40 дней до взятия пробы крови, происходил, повидимому, процесс распада тканей железы, связанный с прекращением секреции молока.

Анализы крови у лактирующих животных дают значительную разницу в составе крови между v. jugularis и v. subcutanea abdominis. Эта разница показывает на процесс образования составных частей секрета из притекающей к железе крови. Результаты определений даны в табл. 2.

* Serum.

** Decomposition of udder tissues (?).

Таблица 2 — Table 2

Состав крови из V. jugularis и V. subcutanea abdominis у лактирующих коров
Composition of Blood from Jugular and Subcutaneous Abdominal Veins of Cows In-Milk

Test	Inorganic phosphorus (mg %)		Lipoid phosphorus (mg %)		Lipides (mg %)		Total N (in terms of protein) %		Residual N (mg %)		Glucose (mg %)	
	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica
I. „Albeta", born 1922, last calving May 10, 1933, Average milk yield 4 litres												
a) Test April 18, 1934, 5.30 p. m. (4 hours after milking) . . .	2.70	2.40	15.4	15.1	—	—	—	—	46.2	37.8	95	77
	2.70	2.40	15.4	15.1	—	—	—	—	46.2	37.8	95	77
b) Test April 22, 1934, 8 p. m. (30 min. before milking) . . .	3.10	4.08	15.6	15.2	—	—	14.7	14.6	44.8	42.0	70	59
	3.10	4.08	15.4	15.2	—	—	14.8	—	—	40.6	71	61
c) Test April 26, 1934, 2.30 p. m. (1 hour before milking) . .	3.30	3.50	15.25	15.10	—	—	15.4	15.3	50.4	46.2	79	66
	3.30	3.40	15.25	15.10	—	—	15.6	15.3	49.0	—	81	69
d) Test May 4, 1934, 2 p. m. (1 hour 30 min. before milking)	3.71	3.42	16.0	15.1	480	460	15.28	15.10	47.6	43.0	79	71
	4.07	4.09	16.0	15.5	400.8*	400*	15.28	15.05	47.6	43.0	77	69
e) Test May 8, 1934, 10 a. m. (3 hours 30 min. after milking)	4.97	5.20	15.05	14.82	1100*	1100*	14.98	14.85	53.2	48.4	79	71
	4.97	5.20	15.05	14.82	1100*	1100*	14.98	14.80	53.4	49.0	79	63
II. „№ 200", born 1923, last calving June 9, 1933, average milk yield 9 litres												
a) Test May 19, 1934, 9.30 a. m. (3 hours after milking) . . .	2.10	3.09	16.40	16.27	416	408	15.05	14.93	53.0	48.2	79	61
	2.10	2.71	17.00	16.36	416	408	15.08	14.90	53.2	49.0	79	61
b) Test May 22, 1934, 7 a. m. (15 min. after milking)	1.45	1.74	13.57	13.34	—	—	13.50	13.35	51.4	46.2	83	59
	1.45	1.75	13.57	13.33	—	—	13.50	13.29	—	46.9	83	59
c) Test June 4, 1934, 7.35 a. m. (1 hour after milking) . . .	2.31	2.98	15.04	15.17	412	408	—	—	53.2	50.4	77	63
	2.31	3.07	15.31	14.34	416	—	—	—	53.2	49.0	77	63
III. „№ 280", born 1924, last calving August 1, 1933, average milk yield 11 litres												
a) Test June 16, 1934, 2.30 p. m. (1 hour after milking) . . .	1.54	2.42	18.18	18.19	—	—	15.3	15.2	54.6	46.2	74	61
	1.52	2.42	18.18	17.77	—	—	—	—	58.8	49.0	74	61

* Serum

(Продолжение)

Test	Inorganic phosphorus (mg %)		Lipoid phosphorus (mg %)		Lipides (mg %)		Total N (in terms of protein (%)		Residual N (mg %)		Glucose (mg %)	
	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica	V. jugularis	V. mammarica
b) Test June 10, 1934, 8 a. m. (1 hour 30 min. after milking)	2.69	3 70	19.80	18.66	628	620	15.13	14 96	61.6	56.0	82	66
	—	3.70	19.32	18.69	632	620	15.12	14.96	61.6	56.2	82	66
c) Test June 14, 1934, 12.40 p. m. (immediately after milking)	2.75	2.72	—	—	755*	747*	15.3	15.1	57.4	56.0	79	59
	2.68	2.75	—	—	—	—	—	15.1	57.4	56.0	79	59
IV. „Niura", born 1928, last calving May 11, 1934, average milk yield 15.8—16 0 litres												
a) Test June 29, 1934, 9 a. m. (2 hours 30 min. after milking)	3 00	3.00	20.00	15.50	241	—	15.2	14.9	47.6	44.8	75	57
	3.00	3.15	19.23	16.00	—	—	15.2	14.9	46.2	43.4	75	57

Все подопытные животные доились, за редкими исключениями, в следующие часы: в 6 час. 30 мин., в 13 час. 30 мин. и в 22 часа в течение суток. Соответственно этому следует рассматривать время взятия проб крови, указанное в таблицах.

Выводы можно сделать следующие:

1. Сахар молока образуется в молочной железе за счет глюкозы притекающей крови.

2. Фосфатиды по данным большинства анализов несомненно принимают некоторое участие в образовании липоидной части секрета молочных желез. Нет, однако, достаточных оснований полагать, что только из фосфатидов образуется жир молока, как это полагают Кари и Мейгс (5).

3. Молочная железа задерживает из крови остаточный азот, за счет которого частично синтезируются, возможно, белки секрета молочной железы. Не совсем ясно, какое значение может иметь распад белков крови в тканях вымени (так как уменьшение общего азота больше, чем разность остаточного азота в обеих венах).

4. Не удалось подтвердить данных Кауфмана и Магнера (1) о связи интенсивности распада гликогена в печени с рефлекторной фазой секреции молока.

5. У животных, выделяющих значительное количество молока, нет вполне четко выраженного параллелизма в соответствующем бо́льшем выбирании питательных веществ из крови. Некоторая взаимосвязь, однако, есть. Повидимому, усиленная секреция молока не столько связана с соответствующим бо́льшим извлечением органических веществ из того же объема крови, сколько лучшим кровоснабжением молочной железы и увеличенным, в силу этого, объемом протекающей через нее крови.

6. Последний вывод дает физиологическое обоснование давно отмеченной в практике и анатомических работах связи между секрецией молока и диаметром кровеносных сосудов вымени.

Данная работа является лишь первым, весьма предварительным исследованием в сложнейшем вопросе физиологии секреции молока. Следующий этап работ лаборатории будет посвящен дальнейшей комплексной разработке проблемы, в первую очередь об источниках липидов, фосфора казеина и холестерина в молоке.

Кафедра биохимии и физиологии
сельскохозяйственных животных
Харьковского зоотехнического института.

Поступило
21 II 1935.

ANIMAL PHYSIOLOGY

ON THE PHYSIOLOGY OF MILK SECRETION

By V. N. NIKITIN

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 21. II. 1935*)

This communication is part of a work devoted to the study of the biochemical and physiological processes in the mammary gland of cattle in its different functional states.

An investigation was carried out to determine of what component parts of the blood flowing to the mammary glands (udder) of the cow is formed the organic part of milk.

In this direction, pointed out by Claude Bernard for the study of the physiology of organs, we have an interesting investigation by Kaufmann and Magner (1), who compared the composition of venous blood from the jugular and the subcutaneous abdominal veins.

They established a) an almost identical quantity of glucose in both veins of cows not in-milk; b) a decrease (by 9.26 mg p. c.) in glucose in mammary vein during lactation; c) a certain increase in the absorption of glucose from the blood after an excitation of the udder by milking or suckling (importance of the reflex phase); d) an increase in the glucose content of blood during the reflex phase attributed by the authors to an increased disintegration of glycogen in the liver.

The last was not confirmed by C. Kronacher (2).

Axenova (3), by comparing the blood composition of carotid artery and subcutaneous abdominal vein in goats, confirmed the results of Kronacher and established that the difference between arterial and venous blood ranges from 4 to 12 mg p. c. glucose during rest and from 13 to 39 mg p. c. during lactation.

Röhman (4) established the difference between arterial and venous blood of the udder as being 10 mg p. c. glucose. This gave 4.5 p. c. lactose in the milk.

E. Meigs, N. R. Blatherwick, and C. A. Cary (5) found that a decomposition of phosphatides occurs in the udder; the resulting fatty acids form the milk fat. The blood of the subcutaneous abdominal vein becomes enriched in inorganic phosphorus (decomposition of phosphatides). Organic phosphorus in the subcutaneous abdominal vein decreases. The content of phosphatides in the blood plasma rises during the first month of lactation and remains at a high level to its end.

C. A. Cary (6) investigated the changes in the aminoacid composition of the blood flowing to and from the udder of a cow. He found that the aminoacid content in the subcutaneous abdominal vein shows a fall of 0.97 mg p. c. This gave, with a flow of 3.5 litres of blood through the mammary gland per minute, 3.2 per cent protein in the milk.

Axenova (3) established a change in the catalase and alkali reserve in the blood of the carotid artery and the subcutaneous abdominal vein.

In the present paper the author made an attempt to compare simultaneously some of the principal constituents of the blood of the jugular and the subcutaneous abdominal veins of cows in-milking and not in-milking.

In some cases (residual N, protein, glucose, lipoid phosphorus, greater part of the measurements of lipides), whole blood was analysed, in other cases (inorganic phosphorus, a part of the measurements of lipides, rarely glucose), blood serum was analysed.

Residual nitrogen was measured according to Bang's method ([6]), with a certain modification, however, consisting in 1 cm^3 of blood being taken and the proteins precipitated with trichloracetic acid (20 p. c.); total nitrogen was measured with a microkjeldahl according to Bang ([7]), and glucose, according to Hagedorn and Jensen ([8]).

Lipoid phosphorus was measured by combustion and extraction of the blood lipoids according to Bloor ([10]). The colorimetric reaction with phosphorus was made according to Fiske and Subbarow ([11]). The Bang-Pincussen method ([12]) was used in the analysis of lipides. Inorganic phosphorus was determined according to Fiske-Subbarow-Braunstein ([13]).

An almost complete similarity in the composition of the blood of the jugular and mammary veins of cows not having lactated for a long time was established. This is clearly seen in Table 1 (p. 435).

These data show a noticeable difference in the composition of the blood of both veins only in one of the three cases, namely in cow № 121, which had ceased to lactate 40 days prior to the test. It seemed to be a case of decomposition of the gland tissues due to cessation of milk secretion.

An analysis of the blood of animals during the lactation period showed a marked difference in the blood composition of the jugular and the subcutaneous abdominal veins. This difference indicates that the constituents of the secreted products form from the blood flowing to the gland. The results of the measurements are given in Table 2 (p. 436—437).

All the experimental animals were, with rare exceptions, milked at 6.30 a. m., 1.30 p. m. and 10 p. m. daily. The hours of blood sampling, given in Table 2, should be correlated with the above time table.

The following conclusions may be drawn:

1. Milk sugar is formed in the milk gland from the glucose of the inflowing blood.

2. The phosphatides, according to the majority of the analyses, undoubtedly play a part in the formation of the lipoid part of the secretion of the mammary glands. The evidence, however, is insuffient to justify the conclusions of C. A. Cary and E. Meigs ([5]) to the effect that milk fat is formed exclusively from phosphatides.

3. The milk gland absorbs residual nitrogen from the blood and uses it, possibly, for synthesizing the proteins of its secretion. The role of the decomposition of blood protein in the tissues of the udder is not quite clear, for the decrsase in total nitrogen is greater than the difference between the residual nitrogen in both veins.

4. We did not succeed in confirming Kaufmann and Magner's data ([1]) on the relationship between the intensity of glycogen decomposition in the liver and the reflex phase of milk secretion.

5. Animals producing considerable quantities of milk do not show any correspondingly greater absorption of nutrient substances from the blood. Still, there exists a certain correlation of this nature. An intense milk secretion seems te be due to a better blood supply of the milk gland and,

consequently an increased volume of blood circulating through it, rather than to a greater absorption of organic matter from the same volume of blood.

6. The last conclusion explains physiologically the correlation long ago observed, both in practice and in anatomical studies, existing between milk secretion and the diameter of the blood vessels of the udder.

This work is only a preliminary investigation of the extremely complicated problem of the physiology of milk secretion. The next stage in the work of the laboratory will consist in a further elaboration of this problem, namely, that of the sources of lipides, casein phosphorus, and cholesterin in milk.

Chair of Biochemistry and Physiology
of Dairy Animals,
Kharkov Zootechnical Institute.

Received
21. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Kaufmann et Magner, C. R., **143**, 779, 1906. [2] C. Kronacher, ZS. f. Tierzüchtung, XIX, H. I, 1930. [3] Аксенова, Труды Станции зоотехнической физиологии ЛМО Института, 1931. Axenova, Memoirs of the Station of Zootechnical Physiology, 1931 (In (Russian). [4] Röhman, Biochem. ZS., **93**, 237, 1919. [5] E. Meigs, N. R. Blatherwick, and C. A. Cary, Journ. Biol. Chem., **37**. [6] P. Rona. Praktikum d. physiol. Chemie. II Teil, 1929. [7] Балаховский. Микрохимический анализ крови, 1932. Balachovskij. Microchemical Blood Analysis, 1932 (in Russian. [8] Ibid., 239—241. [9] Ibid., 116—118. [10] Blaor, Journ. Biol. Chem., **36**, 33, 1918. [11] Fiske and Subbarow, Journ. Biol. Chem., **66**, 375, 1925. [12] Балаховский. Микрохимический анализ крови, 222—224. Balachovskij. Microchemical Blood Analysis (in Russian), pp. 222—244. [13] Ibid., 121—124.